

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean DORIE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

APPLICATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

A LA DETERMINATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN SERIE PYRIDINIQUE

ETUDE DE LA STEREOCHIMIE D'ETHOXYDIENES

ET RELATIONS ENTRE DIFFERENTS PARAMETRES

PHYSICOCHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Soutenue le 10 Novembre 1973, devant la Commission d'examen

M.	J.E.	DUBOIS	}	Présidents
M.	B.	WOJTKOWIAK		

Mme	S.	ODIOT	}	Examineurs
Mme	M.	MARTIN		

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean DORIE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

APPLICATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

A LA DETERMINATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN SERIE PYRIDINIQUE

ETUDE DE LA STEREOCHIMIE D'ETHOXYDIENES

ET RELATIONS ENTRE DIFFERENTS PARAMETRES

PHYSICOCHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Soutenue le 10 Novembre 1973, devant la Commission d'examen

M. J.E. DUBOIS
M. B. WOJTKOWIAK

} Présidents

Mme S. ODIOT
Mme M. MARTIN

} Examineurs

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

par

Jean DORIE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

APPLICATION DE LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES
A LA DÉTERMINATION DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES
ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN SÉRIE PYRIDINIQUE
ÉTUDE DE LA STÉRÉOCHIMIE D'ÉTHOXYDIÈNES
ET RELATIONS ENTRE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES
PHYSICOCHIMIQUES EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES



Soutenue le 10 Novembre 1973, devant la Commission d'examen

Présidents	{	M. J. E. DUBOIS
		M. B. WOJTKOWIAK
Examinateurs	{	Mme S. OBIOT
		Mme M. MARTIN

Ce travail a été effectué au laboratoire de
Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de NANTES.

Je tiens à remercier Monsieur MARTIN de m'avoir
accueilli dans son laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance à Madame MARTIN
qui a dirigé cette étude avec une disponibilité et une bienveil-
lance de tous les instants.

Mes remerciements vont également à Messieurs les
Professeurs DUBOIS et WOJTKOWIAK qui m'ont fait l'honneur de
présider ce jury de thèse, ainsi qu'à Madame ODIOT pour avoir
accepté de juger ce travail.

L'équipe de recherche de Madame ODIOT, en parti-
culier Monsieur TONNARD, Madame BERTIN, Madame BLAIN,
Mademoiselle BARNIER, nous a fourni les paramètres théoriques
nécessaires à cette étude. Qu'ils soient assurés de mes
remerciements.

L'analyse des spectres Infra-Rouge et Raman a
été effectuée par Monsieur CHIGLIEN et Madame MARSAULT, je leur
exprime toute ma gratitude.

Je remercie également tous mes camarades de
recherche pour leur collaboration amicale.

P L A N

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION.....</u>	1
<u>CHAPITRE I - APPLICATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES A LA DETERMINATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN SERIE PYRIDINIQUE. INFLUENCE DE LA FIXATION DE PROTONS SUR LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE.....</u>	3
<u>Introduction.....</u>	3
1.1 - <u>Déplacements chimiques en série pyridinique.....</u>	4
1.1.1 - Définition de la constante d'écran et sa décomposition en plusieurs termes.....	4
1.1.2 - Evaluation des divers facteurs responsables du déplacement chimique.....	5
1.1.2.1 - Terme diamagnétique.....	5
1.1.2.2 - Autres contributions intramoléculaires au déplacement chimique.....	6
1.1.2.3 - Termes dus aux effets de solvants. Effets intermoléculaires.....	7
1.1.3 - Confrontation des déplacements chimiques et charges en électron π	8
1.1.3.1 - Détermination des déplacements chimiques. Effets intermoléculaires.....	8
1.1.3.2 - Détermination des charges.....	8
1.1.3.3 - Relation entre δ et charges.....	11
Charges obtenues par la méthode PARISER et PARR	11
Charges obtenues par la méthode CNDO/2.....	13

1.2 - <u>Constantes de couplage en série pyridinique</u>	14
1.2.1 - Facteurs susceptibles de perturber le couplage spin-spin.....	14
1.2.2 - Détermination des constantes de couplage et des polarisabilités mutuelles.....	16
1.2.3 - Discussion des résultats.....	17
1.2.3.1 - Alternance des variations de 3J	17
1.2.3.2 - Relation entre les constantes de couplage 3J et l'électronégativité des substituants.....	17
1.2.3.3 - Incréments de substitution ΔJ	17
1.2.3.4 - Constantes de couplage et variations des répartitions électroniques.....	21
1.2.3.5 - Relation entre les constantes de couplage et les indices de liaison Π	21
1.2.3.6 - Relation entre les constantes de couplage et les polarisabilités mutuelles.....	22
1.3 - <u>Etude de pyridines substituées en milieu acide</u>	25
<u>Introduction</u>	25
<u>Influence de la fixation de protons sur les déplacements chimiques et constantes de couplage</u>	25
 <u>CHAPITRE II - STEREOCHIMIE D'ETHOXYDIENES-1,3</u>	38
<u>Introduction</u>	38
2.1 - <u>Identification des configurations par résonance magnétique nucléaire</u>	38
2.1.1 - Utilisation des paramètres δ et J	38
2.1.2 - Utilisation d'incrémentes d'additivité.....	40
2.2 - <u>Problèmes conformationnels posés</u>	50
2.2.1 - Conformation de la chaîne diénique.....	50
2.2.2 - Conformation autour de la liaison C-O.....	50
2.3 - <u>Informations apportées par la spectroscopie de vibration sur la conformation autour de la liaison C-O</u>	51
2.3.1 - Mise en évidence de l'isomérisation de rotation.....	51

2.3.2 - Analyse des spectres de vibration et structure des conformations stables.....	52
Isomères de configuration trans.....	52
Isomères de configuration cis.....	53
2.3.3 - Stabilités relatives des isomères conformationnels.....	54
2.3.4 - Conclusion.....	55
2.4 - <u>Informations structurales apportées par l'absorption ultra-violette. Etude théorique.....</u>	63
2.4.1 - Analyse des résultats expérimentaux.....	63
2.4.1.1 - Influence de l'oxygène.....	63
a) Alcoxy-1 diènes-1,3.....	63
b) Alcoxy-2 diènes-1,3.....	67
2.4.1.2 - Influence des méthyles.....	67
2.4.2 - Analyse théorique et comparaison aux résultats expérimentaux.....	67
2.4.2.1 - Séries de l'éthylène et du butadiène.....	69
a) Nature et ordre des transitions.....	69
b) Influence des substitutions méthylées.....	72
Influence de la configuration.....	74
Influence du nombre de méthyles.....	74
2.4.2.2 - Etude des stéréoisomères alcoxydiéniques.....	74
a) Angles C-O-H et C-C-O.....	75
b) Changement de configuration.....	75
c) Conformation autour de la liaison C-C centrale.....	78
d) Orientation des paires libres de l'oxygène..	79
e) Substitutions méthylées.....	79
f) Angles au niveau de la liaison C-C centrale.	82
Conclusion.....	83
2.5 - <u>Informations structurales apportées par la résonance magnétique nucléaire.....</u>	85
2.5.1 - Analyse des résultats expérimentaux.....	85
2.5.1.1 - Déplacements chimiques.....	85
2.5.1.2 - Constantes de couplage.....	86

.../...

a) Couplages à travers l'oxygène.....	86
b) Couplages entre protons géminés (4 et 4'): J gem.....	88
c) Couplages entre protons voisins 3J	88
d) Couplages à longue distance.....	89
2.5.1.3 - Influence de la température.....	89
2.5.1.4 - Influence des solvants.....	89
2.5.2 - Interprétation théorique des déplacements chimiques.....	92
2.5.2.1 - Calcul théorique du terme diamagnétique.....	92
2.5.2.2 - Evaluation du terme paramagnétique.....	93
2.5.2.3 - Conclusion.....	94
2.6 - <u>Conclusion</u>	101
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	102
<u>CONCLUSION</u>	107
<u>LISTE DES FIGURES</u>	109
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	110
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	112

I N T R O D U C T I O N

Dans ce travail nous avons entrepris une étude structurale de systèmes conjugués éthoxydiéniques et d'hétérocycles azotés en utilisant principalement les données spectrales de la R.M.N. ; les spectroscopies ultra-violette et infra-rouge fournissent dans certains cas des informations complémentaires. Nous avons d'autre part relié les valeurs des paramètres spectraux calculés théoriquement à nos valeurs expérimentales et en avons déduit d'autres preuves structurales.

Notre travail se divise en deux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous tentons d'apprécier dans quelle mesure les paramètres δ et J de pyridines substituées sont reliés à différents facteurs tant empiriques que théoriques ; en milieu acide la R.M.N. est susceptible de fournir des informations sur les sites éventuels de fixation de proton.

Le second chapitre est consacré à la stéréochimie d'éthoxy-diènes-1,3. La R.M.N. permet de préciser l'isomérisation de configuration et met en évidence une différence conformationnelle entre les isomères cis et trans, différence confirmée par les spectroscopies ultraviolette et infra-rouge. La spectroscopie de vibration distingue les différents conformères. Nous avons réalisé l'analyse théorique des spectres électroniques des stéréoisomères alcoxydiéniques et discuté

.../...

principalement la dépendance de la bande $V \leftarrow N$ vis à vis des facteurs angulaires, des changements de configurations, des conformations C - C, de la substitution par des groupements alkyles et de l'orientation des paires libres de l'oxygène. L'étude en R.M.N. du comportement des δ et J est complétée par l'examen des effets du solvant et de la température. Nous tentons d'autre part, de relier les δ expérimentaux aux δ théoriques calculés dans les différentes conformations et nous discutons les conséquences structurales.

CHAPITRE I

APPLICATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES A LA DETERMINATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN SERIE PYRIDINIQUE. INFLUENCE DE LA FIXATION DE PROTONS SUR LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE

INTRODUCTION

Nous avons déterminé les paramètres R.M.N. δ et J de pyridines substituées et apprécié le degré de validité des relations existant entre ces paramètres et ceux obtenus à partir de la théorie des orbitales moléculaires. Nous envisagerons d'une part une relation entre les déplacements chimiques δ et les charges q en électrons π et σ et d'autre part une relation entre les constantes de couplage J et les valeurs de polarisabilités mutuelles.

Les charges théoriques ont été calculées par la méthode du champ auto-cohérent (approximation de PARISER et PARR) et par la méthode CNDO/2, et les valeurs des polarisabilités mutuelles par les méthodes CNDO/2 et HOFFMANN.

Nous étudierons les comportements de δ et J des pyridines substituées en milieu acide, ceux-ci dépendent de la nature et des sites des substitutions ; les incréments δ ou J (CF_3COOH) - δ ou J (solvant neutre) traduisent notamment la possibilité de structures résonnantes ou l'existence de tautoméries. Bien que le problème posé par la fixation d'un proton sur l'atome d'azote cyclique semble théoriquement difficile à traiter nous reportons les valeurs calculées.

.../...

1.1 - DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN SERIE PYRIDINIQUE

1.1.1 - Définition de la constante d'écran et sa décomposition en plusieurs termes

G. FRAENKEL et al. (1) ont été les premiers à émettre l'hypothèse que dans les systèmes aromatiques le déplacement chimique du proton est relié à la charge q en électrons π portée par l'atome de carbone voisin.

$$\delta = f(q) + \Sigma(\text{d'autres facteurs})$$

Une première justification de cette hypothèse peut être trouvée dans la théorie semi-empirique de SAIKA, SLICHTER (2) reprise par POPLE (3). En effet, utilisant le développement théorique de RAMSEY (4) ces auteurs proposent une décomposition de la constante d'écran σ_A d'un noyau A en plusieurs contributions atomiques :

$$\sigma_A = \sigma_{Ad} + \sigma_{Ap} + \sigma_{Ae} + \sigma_{Aa} + \sigma_{Ac} + \sigma_{As}$$

σ_{Ad} est le terme diamagnétique de l'atome A, il dépend de la densité électronique autour de A.

σ_{Ap} est le terme paramagnétique de l'atome A, il est dû à la perte de symétrie sphérique (les orbitales 2p peuvent en être responsables) et qui est donc négligé dans le cas de la résonance protonique.

σ_{Ae} est le terme électrique qui résulte d'un champ interne à la molécule.

σ_{Aa} est le terme d'anisotropie dû à l'effet dia ou paramagnétique des circulations sur les atomes voisins de A des atmosphères électroniques non sphériques.

σ_{Ac} est le terme dû aux circulations interatomiques d'électrons, concernant principalement les molécules aromatiques, il est dit effet de cycle.

σ_{As} est le terme dû aux effets de solvants.

.../...

1.1.2 - Evaluation des divers facteurs responsables du déplacement chimique

1.1.2.1 - Terme diamagnétique

Dans la mesure où le premier terme domine on peut attendre une relation $\delta = f(q_c)$. En effet ce terme est proportionnel à la densité électronique associée à l'orbitale 1s de l'hydrogène, densité qui est elle-même fonction de la polarisation de la liaison C-H donc de la charge en électron π sur l'atome de carbone. L'étude de cette relation doit se limiter à des séries de composés dans lesquels les contributions autres que diamagnétique peuvent être évitées ou soustraites.

Une assez bonne corrélation est souvent obtenue entre δ et Δq , mais la valeur de la constante de proportionnalité K varie suivant les molécules ($K \approx 5$ à $15 \cdot 10^{-6}$ /électron).

Il faut souligner à l'appui d'une proportionnalité entre δ et q , que les déplacements chimiques du carbone 13 varient souvent de façon parallèle aux déplacements protoniques. On a déterminé pour le carbone un coefficient $K^{13}C$ de $160 \cdot 10^{-6}$ /électron (5).

Afin d'améliorer la relation $\delta = f(\text{charge } \pi)$ il a été proposé de tenir compte de l'effet sur le proton i des carbones voisins de C_i (6). La relation devient alors :

$$\Delta \delta_i = K_i \Delta q_i + \sum_j K_j \Delta q_j \quad j = i-1, i+1$$

q_{i-1} et q_{i+1} représentent les densités en électrons π sur les atomes de carbone adjacents à C_i .

Des expressions théoriques reliant le terme diamagnétique d'un proton aux charges L.C.A.O. qui caractérisent l'environnement électronique de ce proton ont été

établies (7'). Une première relation de type Π , doit être appliquée exclusivement à des molécules pour lesquelles l'approximation Π est justifiée : molécules aromatiques et en général non saturées ; elle s'écrit :

$$\Delta \delta_d = 5,4 \Delta_{qi} + 2,1(\Delta_{qi+1} + \Delta_{qi-1}) - 1,9 \Delta F_i$$

Δ_{qi} , Δ_{qi+1} et Δ_{qi-1} représentent les excès de charges sur les carbones i , $i+1$ et $i-1$, et ΔF_i est la variation de l'indice de valence libre des liaisons $C_i - C_{i+1}$ et $C_i - C_{i-1}$.

Dans le cas de molécules, même non saturées, contenant des hétéroatomes, il est nécessaire d'employer une deuxième formule de type $\Pi - \sigma$.

$$\sigma_d = 21,3 P_{HH} + 1,43 P_{2sc2sc} + 0,33 P_{xx} + 1,98 (P_{yy} + P_{zz}) \\ + 2,39 P_{1sH2sc} + 3,07 P_{1sH2pxc} - 1,03 P_{2sc2pyc}$$

(si l'axe ox est dirigé suivant la liaison C-H considérée)

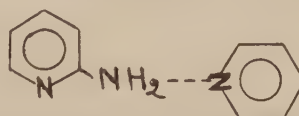
1.1.2.2 - Autres contributions intramoléculaires au déplacement chimique

En principe il est possible d'évaluer les contributions de champ électrique associées aux dipôles intramoléculaires et les contributions liées à l'anisotropie de susceptibilité magnétique des liaisons. Cependant les paramètres des divers substituants, anisotropie $\Delta\chi$, moments dipolaires et sites d'applications sont souvent mal connus et les calculs restent imprécis. D'autre part la différence des effets de cycle entre le cycle pyridinique substitué et non substitué est probablement faible et nous la négligeons ici.

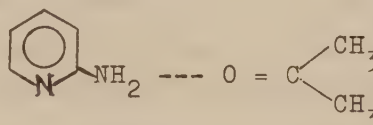
.../...

1.1.2.3 - Termes dus aux effets de solvants. Effets intermoléculaires

Les déplacements chimiques sont souvent perturbés par les effets intermoléculaires. Dans les amino-pyridines par exemple, il existe des liaisons hydrogène entre les protons des groupes NH_2 et les atomes d'azote basiques.



Ces associations sont particulièrement fortes dans les produits purs et leur effet se transmet sur les protons cycliques. De même des liaisons hydrogène peuvent être créées en solution lorsque le solvant possède un hétéroatome basique.



D'autre part des effets "polaires" (8) peuvent intervenir. Enfin l'existence d'effets de cycle intermoléculaires exclut l'emploi de solvants aromatiques et l'"auto effet de cycle" présent à l'état pur est éliminé par dilution dans un solvant inerte.

La méthode du repère externe n'a pas été utilisée car elle nécessite la connaissance des susceptibilités magnétiques des solutions. Dans les conditions utilisées cet effet est faible.

On a constaté par ailleurs que dans les molécules protonées (BH^+) (A^-) les déplacements chimiques à l'intérieur de B sont fonction de la nature de l'anion antagoniste (9). Ces phénomènes peuvent être très importants et difficiles à préciser.

En général pour éviter les influences intermoléculaires nous avons utilisé des solutions diluées dans les solvants les plus inertes possibles compte-tenu des exigences de solubilité.

1.1.3 - Confrontation des déplacements chimiques et charges en électron Π

Dans ce premier stade nous avons tenté de vérifier une relation approchée simple, linéaire entre les δ et charges en électron Π , en utilisant les déplacements chimiques non corrigés car comme nous l'avons constaté dans le paragraphe précédent l'évaluation des divers autres facteurs perturbant le déplacement chimique reste trop arbitraire, surtout à travers une série de substituants différents.

1.1.3.1 - Détermination des déplacements chimiques Effets intermoléculaires

Nous avons tenté par une étude systématique des effets de solvants de déterminer des déplacements chimiques dépouillés au maximum des perturbations intermoléculaires. Pour cela les courbes $\delta = f(\text{fraction molaire } X)$ ont été extrapolées dans la mesure du possible, pour la dilution infinie dans un solvant presque inerte : le tetrachlorure de carbone. Cependant, en raison d'une solubilité souvent insuffisante, nous avons dû utiliser dans de nombreux cas un solvant basique (l'acétone).

Les figures 1 et 2 traduisent les variations des déplacements chimiques des protons de l' amino-2, méthyl-6 pyridine en fonction de la fraction molaire. Dans tous les cas nous constatons un déplacement vers les champs faibles avec la dilution, la rupture des effets de cycle semble donc être l'un des facteurs les plus affectés par la dilution.

Le tableau 1 rassemble les résultats expérimentaux obtenus.

1.1.3.2 - Détermination des charges

Les charges théoriques sont déterminées soit dans le cadre de la méthode du champ auto-cohérent, en utilisant les approximations semi-empiriques proposées par PARISER et PARR (10) (11) * soit dans le cadre de la méthode CNDO/2 (12) (13).

* Les charges théoriques ont été calculées par Monsieur FEDERICO PERADEJORDI au centre de mécanique ondulatoire appliquée, PARIS, et par Melle BARNIER du Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire - 9, quai Saint Bernard - PARIS Vème.

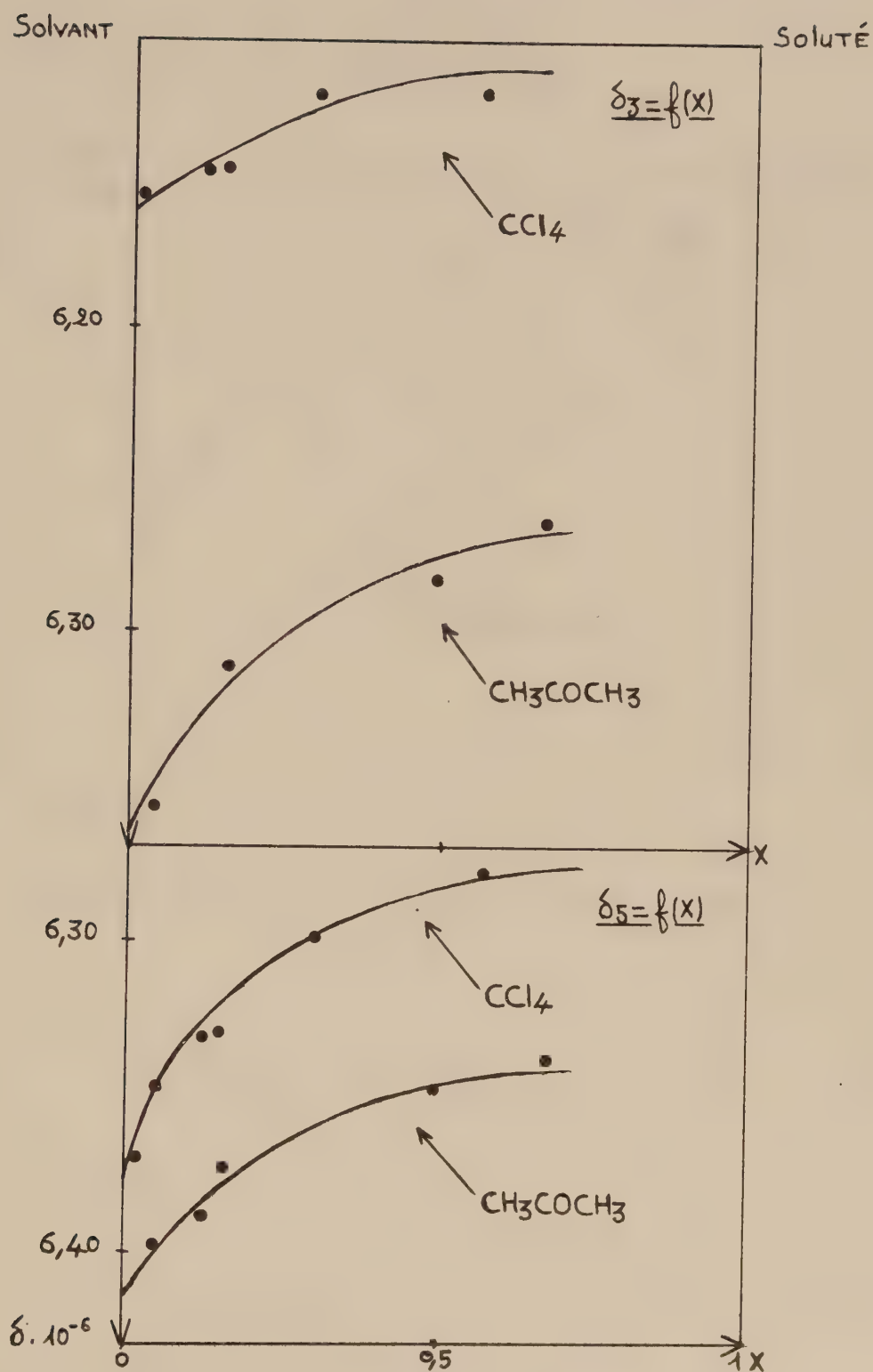
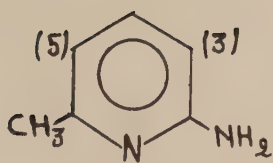


FIGURE 1 - $\delta = f(x)$ dans CCl_4 et CH_3COCH_3 .

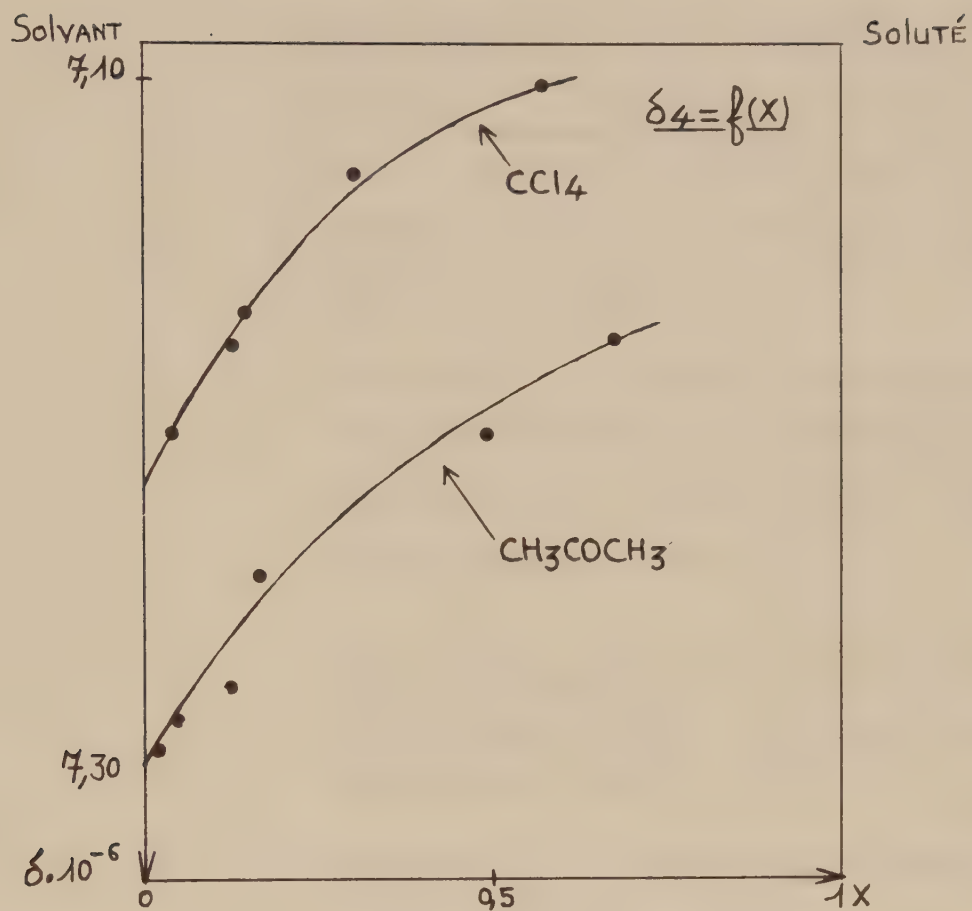
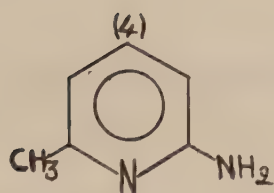


FIGURE 2 - $\delta = f(X)$ dans CCl_4 et CH_3COCH_3 .

Les valeurs des charges théoriques obtenues figurent dans les tableaux 2 et 3.

1.1.3.3 - Relation entre δ et charges

Charges obtenues par la méthode PARISER et PARR
.....

Les figures 3 et 4 représentent les relations trouvées pour les hétérocycles en milieux neutre et acide respectivement. Le tableau 4 donne la pente P de la ligne de régression, la déviation normale D et le coefficient de corrélation C qui ont été calculés (14) pour les relations $\delta_i - q_i$ suivantes :

- 1 - Relations $\delta_i - q_i$ obtenues avec exclusion des points représentatifs des positions en ortho par rapport à l'azote cyclique (il est admis qu'une contribution dite d'anisotropie de l'azote perturbe ces déplacements chimiques).
- 2 - Relations $\delta_i - q_i$ obtenues avec la seule exclusion des points correspondant aux positions situées entre l'azote cyclique et un groupe amino en position méta par rapport à l'azote.
- 3 - Relations $\delta_i - q_i$ obtenues par considération de tous les points.

On constate que :

- a - Les droites ne passent pas par l'origine, c'est-à-dire n'incluent pas le benzène, ce qui n'est pas surprenant car l'absence de corrections limite l'application à une série déterminée de molécules.
- b - La corrélation est moins bonne pour les molécules ayant fixé un proton dont l'étude comporte un plus grand nombre de difficultés tant expérimentales que théoriques.

c - C'est seulement dans le cas des protons placés entre l'atome d'azote cyclique et un atome de carbone porteur d'un groupement amino que la déviation par rapport à la linéarité apparaît anormale.

	$P(q/\delta)$	$D(q)$	C
1° a)	- 0,179	0,039	0,914
b)	- 0,162	0,075	0,824
c)	- 0,168	0,055	0,882
2° a)	- 0,184	0,037	0,961
b)	- 0,169	0,062	0,882
c)	- 0,175	0,048	0,931
3° a)	- 0,166	0,045	0,934
b)	- 0,137	0,076	0,799
c)	- 0,152	0,060	0,882

TABLEAU 4 - - Relations linéaires $q_i - \delta_i$; pentes P, déviations D et coefficients de corrélation C (14)

- a) Molécules en milieu neutre.
- b) Molécules ayant fixé un proton.
- c) Ensemble des résultats.

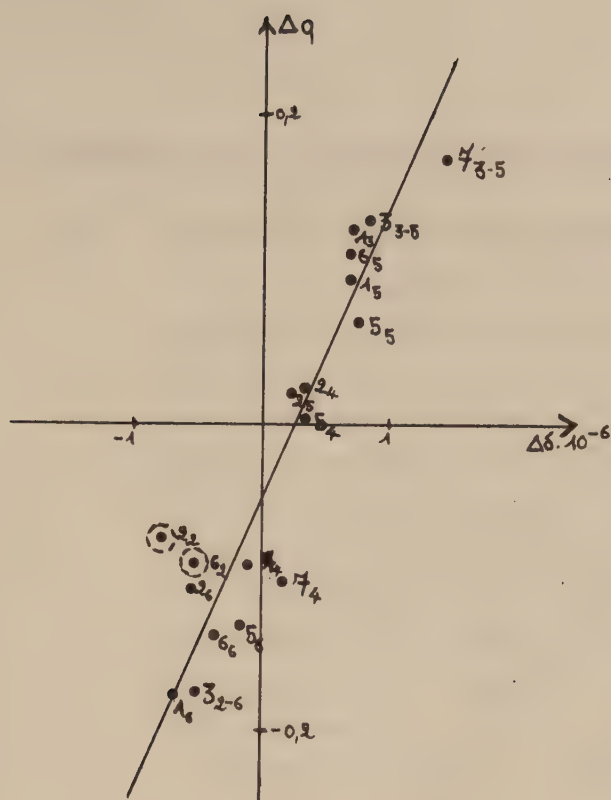


FIGURE 3 - Relation entre δ et q dans les aminopyridines. Ligne de régression 2a du tableau 4.

○ Positions entre N et NH_2
(5₅ par exemple signifie diamino-2,3 pyridines (tableau 1) proton 5 etc...).

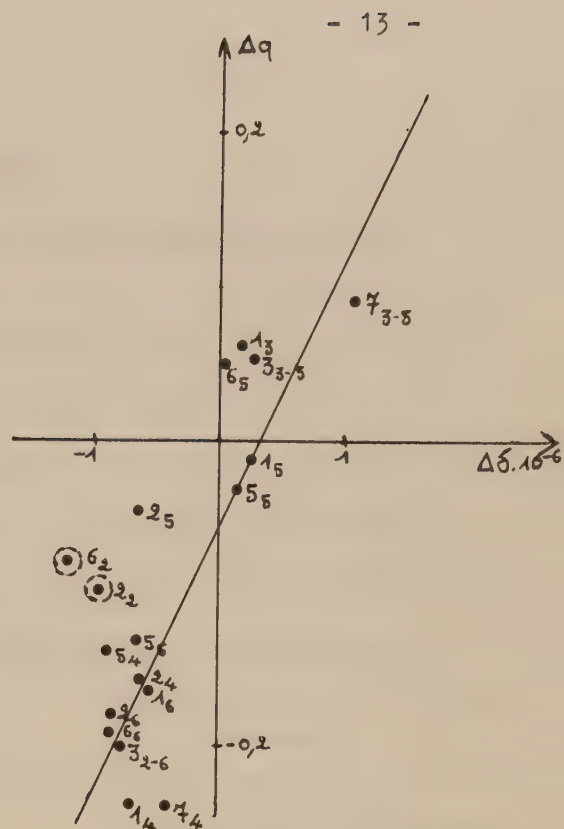


FIGURE 4 - Relation entre δ et q dans les aminopyridines ayant fixé un proton. Ligne de régression 2b du tableau 4.

○ Positions entre N et NH_2 .

Charges obtenues par la méthode CNDO/2
.....

Nous avons déterminé à partir des valeurs de $\Delta\delta$ et de Δq du tableau 3 les pentes moyennes des droites $\Delta\delta = k \Delta q$ et $\Delta\delta = k^* \Delta q^*$; on obtient $k = 5,5$ et $k^* = 10 \cdot 10^{-6}/\text{électron}$.

Comme précédemment, on remarque que la corrélation est moins bonne pour les molécules ayant fixé un proton et que d'autre part $k^* > k$.

.../...

1.2 - CONSTANTES DE COUPLAGE EN SERIE PYRIDINIQUE

1.2.1 - Facteurs susceptibles de perturber le couplage spin-spin

Le problème de la nature des facteurs susceptibles de perturber le couplage spin-spin entre protons lors de l'introduction de substituants X dans différents types de molécules a été fréquemment discuté et controversé (15 à 25). Lorsque la géométrie moléculaire est peu modifiée par la substitution, ce qui est vraisemblablement le cas des composés benzéniques, des relations ont été proposées entre les constantes de couplage et les électronégativités des substituants (16,17,18) ou les ordres de liaison π (17,19,22). L'interprétation met en jeu soit un mécanisme de type inductif lié à la polarisation des électrons σ , soit une modification de la répartition électronique π . Si la constante de couplage 3J entre protons situés sur les carbones b et c dans le fragment $C_d - C_c - C_b - C_a - X$ semble varier régulièrement avec l'électronégativité de X le sens de cette variation est opposé à celui que laisse prévoir la théorie habituellement admise de l'effet inductif (26,27). Bien que les variations de la constante de couplage 3J entre les protons situés sur c et d soient plus difficiles à déceler, il semble qu'elles se produisent dans le sens opposé à celles de J_{bc} (17,18). Ce phénomène, joint à des relations entre J et les constantes de TAFT σ_R (17) et de TSUNO π (28) est parfois considéré comme l'indice d'un mécanisme impliquant des électrons π (20,21,22,29). Cependant l'alternance de 3J peut être mise sur le compte d'une influence des longueurs de liaison C - C plutôt que d'une intervention directe des électrons π (21). A cet égard, l'introduction par X d'une polarisation alternante des liaisons σ (30) a aussi été invoquée (27).

Par contre, il est admis que les couplages à longue distance sont fréquemment dominés par une contribution de type π (15) (31) c'est le cas notamment de la constante $J(H - H)$ para en série benzénique (32).

.../...

D'un point de vue général, des expressions théoriques de J ont été proposées (33) (34) qui rendent compte, avec plus ou moins de succès, de divers comportements expérimentaux. En utilisant la théorie des orbitales moléculaires, POPLE et SANTRY obtiennent une expression du terme principal dit "de contact" (35), qui fait intervenir les énergies d'excitation triplet ${}^3\Delta E_{i \rightarrow j}$ et une sommation sur les orbitales occupées i et inoccupées j (33).

$$J_{AB} = -\frac{64}{g} \beta^2 \hbar \gamma_A \gamma_B \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} (\psi_i | \delta \pi_A | \psi_j) (\psi_j | \delta \pi_B | \psi_i) \quad (1)$$

Dans l'approximation LCAO MO, en ne retenant que les intégrales monocentriques, l'équation (1) se réduit à

$$J_{AB} = \frac{16}{g} \beta^2 \hbar \gamma_A \gamma_B (\rho_A | \delta \pi_A | \rho_A) (\rho_B | \delta \pi_B | \rho_B) \pi_{s_A s_B} = K \pi_{s_A s_B} \quad (2)$$

$\pi_{s_A s_B}$ est la "polarisabilité mutuelle" des orbitales atomiques s_A et s_B .

$$\pi_{s_A s_B} = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} C_{i s_A} C_{i s_B} C_{j s_A} C_{j s_B} \quad (3)$$

Des paramètres $\pi_{s_A s_B}$ ont été calculés par la méthode de POPLE et SANTRY (12)(13) ou par la méthode de HUCKEL généralisée développée par HOFFMANN (36).

Ayant examiné la relation entre les charges en électron π et les déplacements chimiques § 1.1.3.3 (37) nous considérerons ici les variations de constantes de couplage provoquées par la substitution sur le cycle pyridinique. Nous envisagerons l'existence éventuelle de relations entre J et les propriétés des substituants avant d'examiner dans quelle mesure la formule 2 est susceptible de rendre compte des variations de J dans une série homogène et assez vaste de composés.

.../...

1.2.2 - Détermination des constantes de couplage et des polarisabilités mutuelles

Les valeurs des constantes de couplage sont rassemblées dans le tableau 1. Elles ont été déterminées dans CCl_4 lorsque les conditions de solubilité le permettaient. L'influence des solvants sur les couplages $^n\text{J}(n \geq 2)$ étant négligeable, les valeurs obtenues dans les solvants basiques tels que $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ demeurent comparables.

Bien que certains composés aient fait l'objet d'études antérieures (38 à 49) nous donnons nos propres résultats, à l'exception des valeurs relatives à la pyridine (25). Les spectres des systèmes fortement couplés ont été analysés au moyen du programme LAOCN 3.

En dehors des interactions entre protons cycliques, se manifestent parfois des couplages à longue distance avec les substituants CH_3 ou CHO (43, 49). Les couplages ^4J entre les protons de CH_3 et l'hydrogène en ortho sont fréquemment de l'ordre de 0,5 à 0,9 Hz et des couplages ^6J para apparaissent dans les méthyl-3 et 6 amino-2 pyridines. Les couplages ^5J méta sont généralement plus faibles en valeur absolue (tableau 1).

Le tableau 3 rassemble les valeurs des polarisabilités mutuelles $\pi_{s_A s_B}$, calculées selon l'équation (3) avec

$$^3\Delta_{E_i \rightarrow j} = \xi_j - \xi_i - T_{ij}$$

où T_{ij} est l'intégrale moléculaire coulombienne. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie CNDO/2 de POPLE (12) (13) au moyen du programme TERDIA (7).

.../...

1.2.3 - Discussion des résultats

1.2.3.1 - Alternance des variations de 3J

Les constantes J impliquant les protons en ortho-méta du substituant X , sont particulièrement sensibles à la nature de celui-ci. L'introduction du groupement NH_2 en position 2 par exemple, entraîne un accroissement d'environ 0,6 Hz de $^3J_{34}$; les variations de $^3J_{45}$ s'effectuent en sens contraire et atteignent - 0,5 Hz ; par contre J_{56} est accru de 0,17 Hz. De même, dans les dérivés substitués en 3 par $X = NH_2, Cl, Br$, J_{45} augmente d'environ 0,6 Hz. L'ensemble des résultats (Tableau 1) corrobore de façon nette une alternance des variations de 3J sous l'influence de la substitution.

1.2.3.2 - Relation entre les constantes de couplage 3J et l'électronégativité des substituants

Sur la figure 5, les valeurs de différentes constantes J sont reliées à l'électronégativité des substituants. Si une dépendance qualitative se dessine, celle-ci n'a pas la régularité caractéristique des séries éthyléniques (50) (51).

1.2.3.3 - Incréments de substitution ΔJ

Nous avons déterminé d'autre part, des incréments de substitution ΔJ dans le but de préciser le mécanisme du couplage et le cas échéant, d'apporter un outil empirique utile en analyse ; dans ce domaine des lois d'additivité de J ont été proposées en série benzénique (46) (52 à 55) et des tables d'incrémentes relatifs aux couplages impliquant les protons fixés sur les carbones $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ par rapport au substituant permettent de calculer nJ avec une précision comprise entre + 0,2 et - 0,2 Hz. Une tentative analogue en série pyridinique

.../...

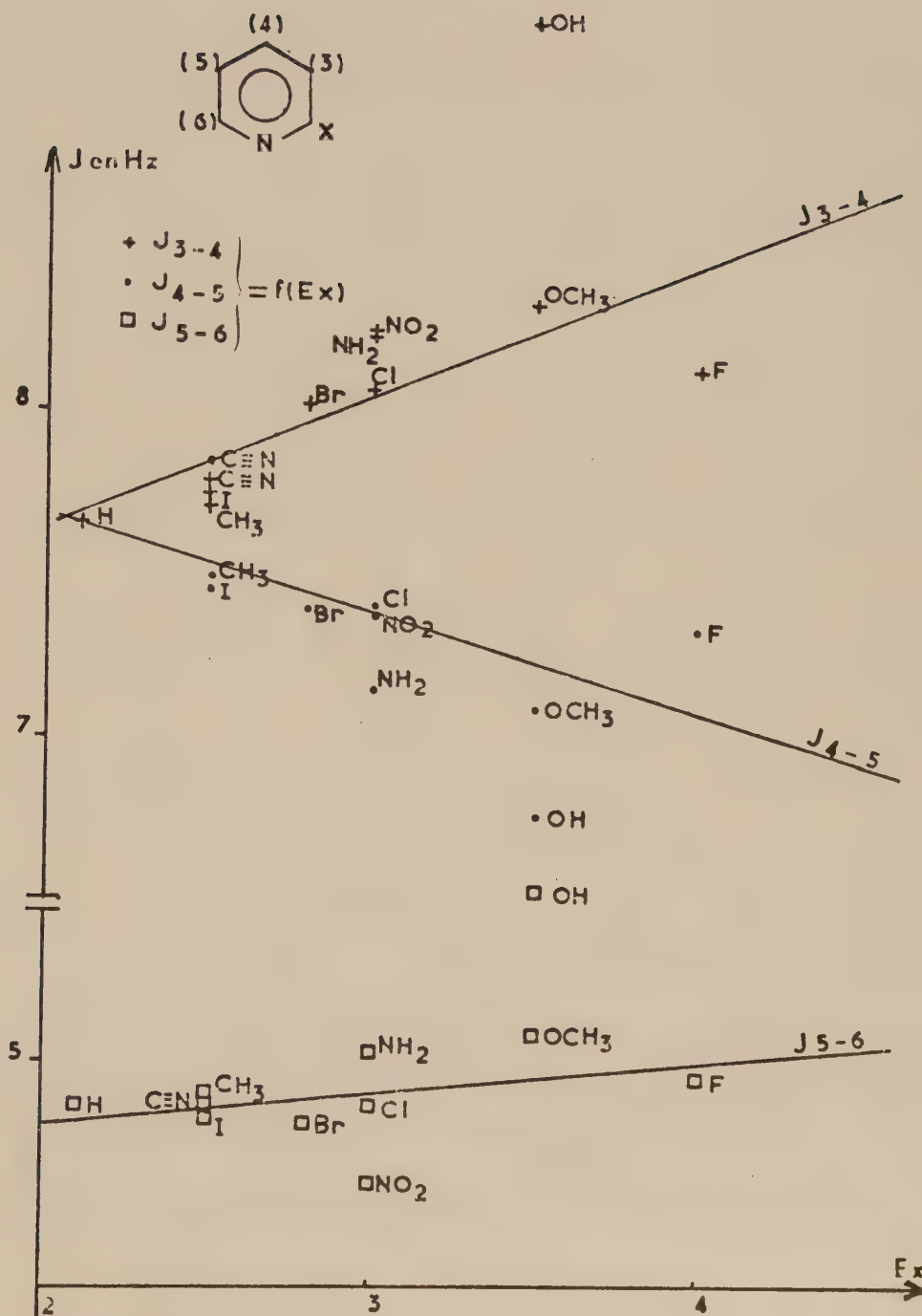


FIGURE 5 - Relation entre les constantes de couplage $J_{3-4}(+)$, $J_{4-5}(.)$ et $J_{5-6}(\square)$ de pyridines 2 substituées et les électronégativités de PAULING des substituants. La position aberrante des points relatifs au substituant OH est attribuable à la participation de structures tautomères de type pyridone.

SUBSTITUANT	$\Delta^3 J$						$\Delta^4 J$						$\Delta^5 J$					
	$\Delta J_{\alpha\beta}$		$\Delta J_{\beta\gamma}$		$\Delta J_{\gamma\delta}$		$\Delta J_{\delta\epsilon}$		$\Delta J_{\epsilon\zeta}$		$\Delta J_{\zeta\eta}$		$\Delta J_{\eta\theta}$		$\Delta J_{\theta\iota}$		$\Delta J_{\iota\kappa}$	
	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz	Pyr	Benz
CH ₃	2	+0,05	-0,16	-0,16	+0,02	-0,09	-0,05	0	-0,19	-0,05	0	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,18	0
	3	+0,09	-0,11	-0,11	-0,09	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,15	-0,15
	4	+0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C≡N	2	+0,14	+0,19	+0,19	-0,02	-0,14	-0,02	-0,02	-0,17	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
	3	+0,44	+0,14	+0,14	-	-	-	-	-0,25	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
	4	+0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I	2	+0,09	+0,39	-0,21	-0,07	-0,04	-0,07	-0,04	-0,11	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23	-0,23
	2	+0,37	-0,27	-0,27	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,42	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	3	+0,59	+0,53	-0,16	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
Br	2	+0,42	-0,25	-0,25	0,0	-0,03	-0,03	-0,03	-0,38	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	3	+0,59	+0,61	-0,21	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,38	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	4	+0,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	2	+0,42	-0,25	-0,25	0,0	-0,03	-0,03	-0,03	-0,38	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	3	+0,59	+0,61	-0,21	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,38	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	4	+0,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH ₂	2	+0,59	-0,51	-0,51	+0,17	-0,15	-0,15	-0,15	-0,43	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54
	3	+0,54	-0,08	-0,08	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,43	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54	-0,54
	4	+0,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N(CH ₃) ₂	2	+0,99	+0,86	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
	3	+0,99	+0,86	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
	4	+0,99	+0,86	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
NO ₂	2	+0,60	+0,82	-0,28	-0,07	-0,24	-0,07	-0,24	-0,31	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22	-0,22
	3	+0,69	+0,79	-0,57	-0,16	-0,16	-0,16	-0,16	-0,38	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32	-0,32
	4	+0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH	2	+1,55	-0,90	-0,90	+1,65	-0,14	-0,14	-0,14	-0,18	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40
	3	+0,50	+0,63	-0,06	-0,14	-0,14	-0,14	-0,14	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40
	4	+1,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	2	+0,57	+0,82	-0,43	-0,07	+0,09	-0,07	-0,07	-0,45	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	3	+0,36	+0,28	-0,18	-0,16	-0,33	-0,16	-0,16	-0,05	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
	4	+0,36	+0,28	-0,18	-0,16	-0,33	-0,16	-0,16	-0,05	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09

TABLEAU 5 - Incréments de substitution relatifs aux couplages impliquant les protons situés sur les carbones en $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ du substituant. Pyr = composés pyridiniques. Benz = composés benzéniques. Les constantes de couplage de la pyridine sont données dans le tableau 1. Celles du benzène sont $J_0 = 7,54$ Hz, $J_{II} = 1,35$ Hz et $J_p = 0,66$ Hz (53) (62).

n'a pas le même succès ; le tableau 5 rassemble les paramètres $\Delta^n J$ relatifs à plusieurs substituants et déterminés à partir de pyridines monosubstituées. On constate que les incréments de substitution sur la pyridine, diffèrent notablement des valeurs relatives au benzène. D'autre part, la variation de couplage provoquée par une substitution X n'est pas indépendante de la position de X par rapport à l'azote pyridinique. L'incrément $\Delta^3 J_{\alpha\beta}$ relatif à X = NH₂ par exemple, passe de + 0,54 Hz dans l'amino-3 pyridine à + 0,84 Hz dans l'amino-2 pyridine. Ce comportement diffère de celui des composés benzéniques pour lesquels l'incrément d'un motif Y se révèle presque indépendant de la position de Y par rapport à un premier substituant X ; à cet égard il faut toutefois noter que l'utilisation d'incréments constants en série benzénique conduit à des résultats erronés lorsque les substituants sont susceptibles d'effets mésomères importants ; ainsi les lois d'additivité prévoient pour l'amino-4 nitrobenzène :

$J_{2-3} = 8,84$; $J_{3-5} = 2,64$; $J_{2-6} = 2,62$; $J_{3-6} = 0,33$,
 alors qu'on mesure $J_{2-3} = 8,97$; $J_{3-5} = 2,39$;
 $J_{2-6} = 2,86$; $J_{3-6} = 0,14$ Hz (19). Cependant, ces influences mutuelles sont moins importantes qu'en présence d'un azote intracyclique.

Une additivité des effets de substituants est convenablement vérifiée en série pyridinique à condition de différencier les incréments relatifs aux 3 sites de substitutions 2,3 et 4 par rapport à N. En utilisant les paramètres $\Delta^n J$ établis dans le tableau 5 on prévoit pour l'amino-2 méthyl-6 pyridine par exemple, $J_{34} = 7,66 + 0,59 - 0,16 = 8,09$ Hz et $J_{45} = 7,66 - 0,51 + 0,05 = 7,20$ Hz, alors que les valeurs mesurées sont 8,1 Hz et 7,2 Hz ; l'accord est moins bon pour J_{45} de

.../...

l' amino-2 méthyl-3 pyridine ; J_{45} calculé = $7,66 - 0,51 + 0,09 = 7,24$ Hz ; J_{45} mesuré = 7,15 Hz. Sauf dans le cas de composés hydroxylés susceptibles de présenter des tautoméries, les écarts entre valeurs calculées et mesurées ne dépassent généralement pas 0,2 Hz.

1.2.3.4 - Constantes de couplage et variations des répartitions électroniques

Les anomalies des relations entre J et l'électronégativité, l'importance des variations $\Delta J_{\beta\gamma}$ et l'influence du site de substitution, suggèrent une participation importante du système π dans la transmission des effets de substituants sur les couplages. Afin de préciser les variations des répartitions électroniques engendrées par les substitutions, nous avons rassemblé dans le tableau 3 différentes valeurs des charges et indices de liaison théoriques π et σ calculés en CNDO/2. Une alternance des variations de charges se manifeste non seulement pour les électrons π mais aussi pour les électrons σ ; toutefois les variations de charges σ à longue distance sont relativement moins importantes que la perturbation du système π .

1.2.3.5 - Relation entre les constantes de couplage et les indices de liaison π

Dans plusieurs séries de composés des relations entre J et les indices de liaison π ont été proposées (20) (21) qui résulteraient à la fois des contributions π et σ (24). Bien qu'une relation de ce type soit qualitativement vérifiée par certains groupes de résultats (notamment dans la série des pyridines 4 substituées) (tableau 3), nous n'observons pas de relation générale précise du type $J = f(P_{\pi})$.

.../...

1.2.3.6 - Relation entre les constantes de couplage et les polarisabilités mutuelles

Pour pallier ce manque de généralité et de base théorique rigoureuse, nous avons examiné dans quelle mesure la relation théorique 2 est vérifiée par l'ensemble des couplages pyridiniques. Dans cette formule de type $J = K\pi_{HH}$, la valeur théorique de la constante K est égale à 229 u.a.Hz (56) (57). Dans un but comparatif nous avons calculé les termes π_{HH} à partir de plusieurs méthodes : la méthode de HOFFMANN (36) (50) dans laquelle la transition : ${}^3\Delta E_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i$, et la méthode CNDO/2 de POPLÉ et SANTRY dans laquelle la variation d'énergie triplet-singulet est égale à : (12) (13) (58).

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i - T_{ij}$$

(T_{ij} intégrale moléculaire coulombienne) et non à $\epsilon_j - \epsilon_i$ (59).

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de la méthode de HOFFMANN étant nettement moins bons que ceux qui résultent d'un calcul CNDO/2, nous ne les mentionnons pas.

Les paramètres π_{HH} calculés par la méthode CNDO/2 sont rassemblés dans le Tableau 3. Un calcul statistique montre l'existence d'une corrélation entre les constantes de couplage expérimentales et les valeurs de π_{HH} . On obtient une droite de régression du type

$$J_{HH} = a + b\pi_{HH}$$

A partir de 57 valeurs, on calcule un coefficient de régression

$$b = (251 \pm 21) \text{ Hz (u.a.)}$$

.../...

comparable à la valeur théorique K et un coefficient de corrélation : $|r| = 0,957$. La droite de régression a pour équation :

$$J_{HH} = 0,12 + 251 \pi_{HH}^*$$

La figure 6 traduit cette corrélation. Si les résultats théoriques suivent bien la diminution de J avec le nombre de liaisons intermédiaires, la corrélation est moins bonne à l'intérieur de chaque groupe nJ .

$J = K' [(a) + (b)]$ $\text{avec } K' = \frac{32}{9} \pi^2 (g_N p_N)^2 h^{-1} a_0^{-6}$ $K' = 3,305.10^{-8} \text{ ergs.s}^{-1} = 2,06.10^4 \text{ ev.s}^{-1} = 759 \text{ ua.s}^{-1}$				
J	Approx. monoc. (a)	Termes suppl. (b)	$J(\text{Hz}) = K' [(a) + (b)]$	J(Hz) exp.
J_{2-3}	0,634	0,049	4,81 + 0,37 5,18	4,86
J_{3-4}	0,860	0,080	6,53 + 0,61 7,14	7,66
J_{2-4}	0,218	0,017	1,65 + 0,13 1,78	1,85

TABEAU 6 - Estimation de l'erreur introduite par l'approximation monocentrique dans le calcul des J_{HH} de la pyridine ;

- (a) terme principal : approximation monocentrique : $\pi \mu_{AH1AH} < \mu_{AH} | \delta \mu_{AH} | \mu_{AH} > 10^{-2} \text{ (u.a.)}^{-1}$
 (b) termes supplémentaires $10^{-2} \text{ (u.a.)}^{-1}$.

En principe, les valeurs absolues théoriques de J peuvent être améliorées si dans l'équation (1)

$$J_{AB} = - \frac{64 h \pi^2}{9} \delta \mu_{AB} \sum_{i,j} \frac{1}{\Delta E_{i \rightarrow j}} \sum_{p,q} C_{iA} C_{jB} C_{ip} C_{jq} (\phi_A | \delta \mu_A | \phi_p) (\phi_B | \delta \mu_B | \phi_q)$$

* Pour les pyridines ayant fixé un proton, la droite de régression a pour équation =
 $J_{HH} = - 0,33 + (357 \pm 51) \pi_{HH}$.

On évite l'approximation monocentrique de Mc CONNELL (60) en retenant aussi (61) les termes correspondant au produit d'une intégrale monocentrique par une intégrale à deux centres, dans le cas des distances inférieures à 2 Å. Ce calcul met alors en jeu les orbitales 2s, 2p_x et 2p_y du carbone lié au proton considéré.

L'erreur introduite pour J₂₋₃, J₂₋₄ et J₃₋₄ de la pyridine en omettant ces termes est de l'ordre de 8 % (tableau 6).

1.3 - ETUDE DE PYRIDINES SUBSTITUEES EN MILIEU ACIDE

INTRODUCTION

La fixation en milieu acide d'un proton sur l'atome d'azote intracyclique d'azines a fait l'objet de différentes études (25)(40)(48)(63 à 71). En résonance magnétique nucléaire les résultats portent sur les déplacements chimiques, et plus rarement, sur des constantes de couplage plus ou moins approchées ; dans certains cas, ces paramètres ont été utilisés à la discussion du degré et des sites de fixation protonique (67-68). Par ailleurs, il a été montré que les α et γ-hydroxypyridines susceptibles de tautomériser existent en milieu neutre sous forme pyridone ; en milieu acide elles fixent un proton sur l'atome d'oxygène (59 à 71). Ayant analysé l'influence des substituants sur les déplacements chimiques (37) et les constantes de couplage (72) de pyridines substituées (§ 1.2) nous examinerons ici le comportement d'une série importante de ces composés en milieu acide. Les déplacements chimiques et constantes de couplage observés dans CF₃COOH sont rassemblés dans le tableau 1 ; nous y avons joint les écarts Δδ (ou ΔJ) = δ (ou J) dans CF₃COOH- δ (ou J) dans un solvant neutre.

INFLUENCE DE LA FIXATION DE PROTONS SUR LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE

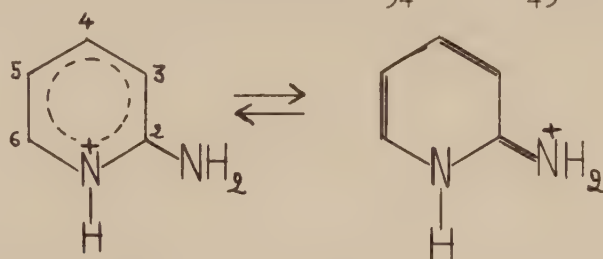
Les écarts Δδ relatifs aux dérivés substitués restent du même ordre de grandeur que ceux de la pyridine pour les substituants X tels que CH₃, Br ou NH₂ et OH en position 3 (cas A ; ex. 2, 12, 17, 23).

.../...

Par contre, aux groupements NH_2 ou OCH_3 en positions 2 et 4 sont associés des effets différents (cas B ; ex. 1, 3, 8 à 11, 28, 30, 31) ; ainsi, l'écart $\Delta\delta_5$ qui est compris entre 0,9 et $1,0 \cdot 10^{-6}$ dans les pyridine et amino-3 pyridine est abaissé à des valeurs de l'ordre de 0,4 à $0,6 \cdot 10^{-6}$ en présence d'un groupe aminé en position 2 ou 4.

De même, les constantes de couplage sont différemment perturbées par la fixation protonique selon la nature et le site du substituant. Les couplages en ortho-méta de l'azote intracyclique, J_{23} ou J_{56} sont accrus de quantités qui se situent entre 0,8 et 1,3 Hz pour $\text{X} = \text{NR}_2$, OCH_3 , halogène, OH en 3 (cas A et B). Par contre, l'incrément relatif aux couplages en méta-para de N, qui est de l'ordre de 0,3 - 0,4 Hz dans la pyridine et les pyridines méthylées, suit un comportement alterné en présence d'un groupement $\text{X} = \text{NH}_2$ en 2 ($\Delta J_{34} = + 0,75$ Hz ; $\Delta J_{45} = - 0,35$ Hz) ou $\text{X} = \text{OCH}_3$ en 2 (cas B).

Ces résultats s'interprètent convenablement par la monofixation d'un proton sur l'azote intracyclique dans les dérivés substitués par $\text{X} = \text{CH}_3$, halogène, OCH_3 et dans les dérivés monoaminés du cas A. Dans le cas des groupements NH_2 ou OCH_3 en 2 ou 4 la possibilité de structures résonnantes explique le comportement spécial des δ et J et notamment l'alternance de ΔJ_{34} et ΔJ_{45} (cas B).



- Dans les dérivés diaminés en 2,3 et 3,4 (cas C ; ex. 6, 33) le fort accroissement de δ_6 , δ_2 et δ_4 est probablement associé à l'intervention d'une seconde fixation de proton sur le groupement NH_2 en 3 ; en effet, en milieu CF_3COOH les déplacements chimiques des anilines sont augmentés dans l'ordre méta < para < ortho ; ainsi dans la N,N-diméthylaniline $\Delta\delta_o = 1,1 \cdot 10^{-6}$, $\Delta\delta_m = 0,5 \cdot 10^{-6}$, $\Delta\delta_p = 0,9 \cdot 10^{-6}$, dans la N,N-diméthylparabromoaniline $\Delta\delta_o = 1,1 \cdot 10^{-6}$, $\Delta\delta_m = 0,66 \cdot 10^{-6}$, $\Delta J_{om} = - 0,23$ Hz. D'autre part nous observons dans CF_3COOH pour les

.../...

diamino-3,4 et méthoxy-2 amino-5 pyridines un autre système de raies, probablement dû à la fixation de proton sur le groupement NH_2 en 3 ou 5.

- Par ailleurs, un groupement OH en 2 ou 4 (cas D ; ex. 26, 27, 29, 32) est associé à un comportement différent des précédents ; J_{56} par exemple est abaissé en milieu acide. Ce phénomène caractérise la nature pyridone des molécules en milieu neutre.

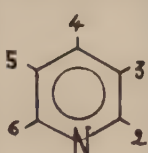
Composés	δ et J	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
		J ₂₋₃	J ₅₋₆	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J ₂₋₄	J ₄₋₆	J ₃₋₅	J ₃₋₆	J ₂₋₅	J ₂₋₆	
	δ	8,55		7,20		7,57		7,20		8,55		CCl ₄
	J	4,86	4,86	7,66	7,66	1,85	1,85	1,36	0,98	0,98	-0,13	
	δ	8,83		8,18		8,70		8,18		8,83		CF ₃ COOH H ₂ O + HCl(25)
	J	5,96	5,96	7,95	7,95	1,5	1,5	1,4	0,8	0,8		
	$\Delta\delta$	0,28		0,98		1,13		0,98		0,28		
1- 2 NH ₂	ΔJ	1,1	1,1	0,3	0,3	-0,3	-0,3	0,0	-0,2	-0,2		CCl ₄
	δ			6,30		7,20		6,42		7,92		
	J		5,03	8,25	7,15		1,93	0,93	0,96			CF ₃ COOH
	δ			7,10		7,97		7,00		7,82		
	J		6,3	9	6,8		1,6	1,1	0,8			
2- 3 NH ₂	$\Delta\delta$			0,80		0,76		0,58		-0,11		CCl ₄ CH ₂ Br ₂
	ΔJ		1,3	0,75	-0,35		-0,3	0,2	-0,2			
	δ					6,88		6,93		7,90		CF ₃ COOH
	J		4,78		8,2	2,2	1,31			1,2		
	δ	$\approx$ 8,23				$\approx$ 7,90		$\approx$ 7,90		$\approx$ 8,13		
3- 4 NH ₂	J											(CH ₃) ₂ CO (CH ₃) ₂ SO
	$\Delta\delta$	0,25				1,02		0,97		0,23		
	ΔJ											CF ₃ COOH
	δ											
	J											
4- 4 N(CH ₃) ₂	δ											(CH ₃) ₂ SO
	J											
	δ											CF ₃ COOH
	J											
	$\Delta\delta$	-0,11		0,31				0,31		-0,11		
5- 2 NH ₂ 3 NH ₂	ΔJ	1	1									(CH ₃) ₂ CO THF
	δ					6,89		6,47		7,42		
	J		4,97		7,55		1,54					CF ₃ COOH
	δ					8,17		7,12		7,93		
	J		6,15		7,85		1,5					
	$\Delta\delta$					1,28		0,65		0,51		
	ΔJ		1,2		0,3		-0,1					

TABLEAU 1

Composés	δ	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
	J	J ₂₋₃	J ₅₋₆	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J ₂₋₄	J ₄₋₆	J ₃₋₅	J ₃₋₆	J ₂₋₅	J ₂₋₆	
6- 3 NH ₂ 4 NH ₂	δ	7,80						6,57		7,62		(CH ₃) ₂ CO
	J		5,25							>0,4		(CH ₃) ₂ SO
	δ	8,70						7,23		8,13		CF ₃ COOH
	J		7,15									
	$\Delta\delta$	0,90						0,66		0,51		
	ΔJ		1,9									
7- 2 NH ₂ 6 NH ₂	δ			5,80		7,11		5,80				(CH ₃) ₂ CO
	J			7,85	7,85							
	δ			6,15		7,65		6,15				CF ₃ COOH
	J			8,35	8,35							
	$\Delta\delta$			0,35		0,54		0,35				
	ΔJ			0,5	0,5							
8- 2 NH ₂ 3 CH ₃	δ					7,12		6,43		7,80		CCl ₄
	J		5,0		7,15		1,8					
	δ					7,73		6,97		7,87		CF ₃ COOH
	J		6,2		7,1		1,7					
	$\Delta\delta$					0,62		0,53		0,07		
	ΔJ		1,2		-0,0		-0,1					
9- 2 NH ₂ 4 CH ₃	δ			6,17				6,33		7,80		CCl ₄
	J		5,1					1,5	0,8			
	δ			6,90				6,85		7,67		CF ₃ COOH
	J		6,4					1,5				
	$\Delta\delta$			0,73				0,52		-0,13		
	ΔJ		1,3					0				
10- 2 NH ₂ 5 CH ₃	δ			6,26		7,13				7,77		CCl ₄
	J			8,25		2,50			0,5			THF
	δ			7,07		7,88				7,62		CF ₃ COOH
	J			9,1		2						
	$\Delta\delta$			0,81		0,75				-0,16		
	ΔJ			0,8		-0,5						
11- 2 NH ₂ 6 CH ₃	δ			6,16		7,21		6,37				CCl ₄
	J			8,1	7,2			≈0,87				
	δ			6,90		7,87		6,80				CF ₃ COOH
	J			9,05	7,45			0,4				
	$\Delta\delta$			0,74		0,66		0,43				
	ΔJ			0,95	0,25			-0,4				

TABEAU 1

Composé	δ	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
		J_{2-3}	J_{5-6}	J_{3-4}	J_{4-5}	J_{2-4}	J_{4-6}	J_{3-5}	J_{5-6}	J_{2-5}	J_{2-6}	
12- 4 CH ₃	δ	8,32		6,89				6,89		8,32		CCl ₄
	J	5,18	5,18					$\Sigma=1,75$	0,83	0,83		
	δ	8,62		7,92				7,92		8,62		CF ₃ COOH
	J	6	6									
	$\Delta\delta$	0,30		1,03				1,03		0,30		
	ΔJ	0,8	0,8									
13- 2 CH ₃ 3 CH ₃	δ					7,25		6,90		8,20		CCl ₄
	J		4,90		7,65		1,45					
	δ					8,40		7,83		8,53		CF ₃ COOH
	J		6		8		1					
	$\Delta\delta$					1,15		0,93		0,33		
	ΔJ		1,1		0,4		-0,4					
14- 2 CH ₃ 5 CH ₃	δ			6,87		7,23				8,20		CCl ₄
	J			7,9		2,3						
	δ			7,80		8,36				8,43		CF ₃ COOH
	J			8,3		1,9						
	$\Delta\delta$			0,93		1,13				0,23		
	ΔJ			0,4		-0,4						
15- 2 CH ₃ 6 CH ₃	δ			6,83		7,34		6,83				CCl ₄
	J			7,7	7,7							
	δ			7,71		8,37		7,71				CF ₃ COOH
	J			7,9	7,9							
	$\Delta\delta$			0,88		1,03		0,88				
	ΔJ			0,2	0,2							
16- 3 CH ₃ 4 CH ₃	δ	8,20						6,87		8,18		CCl ₄
	J		5,1									
	δ	8,50						7,87		8,50		CF ₃ COOH
	J		6,2									
	$\Delta\delta$	0,30						1,00		0,32		
	ΔJ		1,1									
17- 3 CH ₃ 5 CH ₃	δ	8,13				7,15				8,13		CCl ₄
	J					2,15	2,15					
	δ	8,37				8,48				8,37		CF ₃ COOH
	J											
	$\Delta\delta$	0,24				1,33				0,24		
	ΔJ											

TABEAU 1

Composés	δ et J	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
		J ₂₋₃	J ₅₋₆	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J ₂₋₄	J ₄₋₆	J ₃₋₅	J ₃₋₆	J ₂₋₅	J ₂₋₆	
18- C≡N	δ	8,83		7,82				7,82		8,83		(CH ₃) ₂ SO
	J	5,12	5,12					$\Sigma=1,92$	0,93	0,93		
	δ	9,20		8,50				8,50		9,20		CF ₃ COOH
	J	$\simeq 6$	$\simeq 6$									
	$\Delta\delta$	0,37		0,68				0,68		0,37		
	ΔJ	0,9	0,9									
19- 4-C ^H ₂ =O b. &	δ	8,60		7,50				7,50		8,60		CCl ₄
	J	4,98	4,98					$\Sigma=1,78$	0,98	0,98		
	δ	9,28		8,67				8,67		9,28		CF ₃ COOH
	J	$\simeq 6$	$\simeq 6$									
	$\Delta\delta$	0,68		1,17				1,17		0,68		
	ΔJ	1	1									
20- 4-C ^{CH₃} ₂ =O	δ	8,66		7,54				7,54		8,66		CCl ₄
	J	5,10	5,10					$\Sigma=1,98$	0,95	0,95		
	δ	9,22		8,65				8,65		9,22		CF ₃ COOH
	J	$\simeq 6$	$\simeq 6$									
	$\Delta\delta$	0,56		1,11				1,11		0,56		
	ΔJ	0,9	0,9									
21- 4 Br	δ	8,27		7,34				7,34		8,27		CCl ₄ THF
	J	5,43	5,43					$\Sigma=2,10$	0,62	0,62		
	δ	8,85		8,13				8,13		8,85		CF ₃ COOH
	J	$\simeq 6$	$\simeq 6$									
	$\Delta\delta$	0,58		0,79				0,79		0,58		
	ΔJ	0,6	0,6									
22- 4 Cl b	δ	8,41		7,25				7,25		8,41		CCl ₄ THF
	J	5,39	5,39					$\Sigma=2,20$	0,66	0,66		
	δ	8,85		8,13				8,13		8,85		CF ₃ COOH
	J	$\simeq 6$	$\simeq 6$									
	$\Delta\delta$	0,44		0,88				0,88		0,44		
	ΔJ	0,6	0,6									
23- 3 Br 5 Br b	δ	8,68				8,38				8,68		(CH ₃) ₂ SO (CH ₃ CH ₂) ₂ O
	J					2	2					
	δ	$\simeq 8,97$				$\simeq 8,97$				$\simeq 8,97$		CF ₃ COOH
	J					1,6	1,6					
	$\Delta\delta$	0,29				0,59				0,29		
	ΔJ					-0,4	-0,4					

TABEAU 1

Composés	δ J	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
		J ₂₋₃	J ₅₋₆	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J ₂₋₄	J ₄₋₆	J ₃₋₅	J ₃₋₆	J ₂₋₅	J ₂₋₆	
24- 3 Cl 5 Cl	δ	8,60				8,15				8,60		CCl ₄ (CH ₃) ₂ SO
	J					2,2	2,2					
	δ	8,87				8,65				8,87		CF ₃ COOH
	J					1,9	1,9					
	$\Delta\delta$	0,27				0,50				0,27		
	ΔJ					-0,3	-0,3					
25- 2 Cl 3 NH ₂	δ					7,15		7,03		7,63		(CH ₃) ₂ CO
	J	4,6		7,9		1,9						
	δ					7,88		7,68		7,97		CF ₃ COOH
	J	5,4		8,2		1,9						
	$\Delta\delta$					0,73		0,65		0,34		
	ΔJ	0,8		0,3		0,0						
26- 4 OH	δ	7,79		6,35				6,35		7,79		(CH ₃) ₂ CO (CH ₃) ₂ N ₃ PO
	J	6,56	6,56					$\Sigma=265 \pm 0,24$	$\pm 0,24$			
	δ	8,47		7,43				7,43		8,47		CF ₃ COOH
	J											
	$\Delta\delta$	0,68		1,08				1,08		0,68		
	ΔJ											
27- 2 OH 3 OH c-d	δ					6,81		6,17		6,98		(CH ₃) ₂ CO (CH ₃) ₂ SO
	J	6,66		7,14		1,81						
	δ					7,83		7,22		7,70		CF ₃ COOH
	J	6,5		8,2		1,3						
	$\Delta\delta$					1,02		1,05		0,72		
	ΔJ	-0,2		1,1		0,5						
28- 2 NH ₂ 3 OH	δ					6,95		6,42		7,43		(CH ₃) ₂ CO
	J	4,97		7,65		1,53						
	δ					7,45		6,87		7,42		CF ₃ COOH
	J	7		7,6		1,1						
	$\Delta\delta$					0,50		0,45		-0,01		
	ΔJ	2,0		-0,0		-0,4						
29- 2 OH 6 Cl c-d	δ			6,66		7,68		6,89				(CH ₃) ₂ CO
	J			8	7,6			0,7				
	δ			7,23		8,18		7,27				CF ₃ COOH
	J			8,7	7,9			0,8				
	$\Delta\delta$			0,57		0,50		0,38				
	ΔJ			0,7	0,3			0,1				

TABLEAU 1

Composés	δ	δ_2		δ_3		δ_4		δ_5		δ_6		Solvant
	et J	J ₂₋₃	J ₅₋₆	J ₃₋₄	J ₄₋₅	J ₂₋₄	J ₄₋₆	J ₃₋₅	J ₃₋₆	J ₂₋₅	J ₂₋₆	
30- 2 OCH ₃ 6 Cl	δ			6,53		7,41		6,78				CCl ₄
	J			8,1	7,5			0,8				
	δ			7,43		8,49		7,53				CF ₃ COOH
	J			9	7,8			0,7				
	$\Delta\delta$			0,90		1,08		0,75				
	J			0,9	0,3			-0,1				
34- 2 OCH ₃ 6 OCH ₃	δ			6,16		7,33		6,16				CCl ₄
	J			7,83	7,83							
	δ			6,93		8,43		6,93				CF ₃ COOH
	J			8,65	8,65							
	$\Delta\delta$			0,77		1,10		0,77				
	J			0,8	0,8							
32- 2 NH ₂ 6 OH	δ			5,35		7,17		5,44				(CH ₃) ₂ SO (CH ₃) ₂ NCHO
	J			7,6	8,6			0,8				
	δ			6,30		7,82		6,47				CF ₃ COOH
	J			8,3	8,8							
	$\Delta\delta$			0,95		0,65		1,03				
	J			0,7	0,2							
33- 2 OCH ₃ 5 NH ₂	δ			6,60		7,13				7,65		(CH ₃) ₂ SO
	J			8,62		2,86		0,7				
	δ			7,65		8,78				9,12		CF ₃ COOH
	J			9,55		2,56						
	$\Delta\delta$			1,05		1,65				1,47		
	J			0,9		-0,30						

TABLEAU 1

TABLEAU 1 - Paramètres R.M.N. δ et J de pyridines substituées en milieu neutre et acide.

$\Delta\delta$ (ou $|\Delta J|$) = δ (ou J) , CF_3COOH - δ ou $|J|$) CCl_4 ou solvant.

a - La vitesse d'échange du proton fixé sur l'azote est suffisamment lente pour qu'apparaisse $J_{\text{H}-\text{N}^+-\text{C}-\text{H}(2)(6)} \simeq 6,5$ Hz. Dans CF_3COOH le phénomène se manifeste en présence d'un groupe donneur en para (NR_2 , $\text{CH}_3\ldots$) ; il intervient plus fréquemment dans les acides plus forts H_2SO_4 ou HSO_3Cl (b).

c - Dans HSO_3Cl on observe $J_{\text{H}-\text{N}^+-\text{C}-\text{C}-\text{H}(5)(3)}$ ainsi : avec $\text{H}_{(5)}$
 $J_{(27)} = 1,7$; $J_{(29)} = 2,3$; $J_{(30)} = 2,15$; $J_{(31)} = 2,35$
 avec $\text{H}_{(3)}$ $J_{(29)} = 2,1$; $J_{(30)} = 2$.

δ en parties par million par rapport au tétraméthylsilane interne ; J en Hertz.

$$\Sigma = J_{3-5} + J_{2-6}.$$

d - Ces composés se présentent sous la forme pyridone en milieu neutre.

e - $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(4)|} = 0,85$ Hz ; $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(6)|} = 0,60$ Hz.

f - valeurs J_{3-6} et $J_{\text{CH}_3 \sim \text{H}(6)}$ imprécises ; $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}_5|} = 0,5$ Hz ;
 $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(3)|} = 0,7$ Hz.

g - raies du proton 3 larges ; $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(6)|}$ probablement $> 0,3$ Hz

$$J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(4)|} = 0,5 \text{ Hz} ; J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(6)|} = 0,8 \text{ Hz}.$$

h - $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(5)|} = 0,4$ Hz ; $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(3)|} = 0,6$ Hz

i - $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(3)(5)|} = 0,7$ Hz

j - $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(4)|} = 0,7$ Hz ; $J_{|\text{CH}_3 \sim \text{H}(2)|} = 1,3$ Hz

k - $J_{|\text{CHO} \sim \text{H}(2)(6)|} \simeq 0,3$ Hz.

$q_{\pi} \rightarrow$ composés ↓	q_2		q_3		q_4		q_5		q_6	
		*		*		*		*		*
1- 2 NH ₂			1,129	1,063	0,912	0,764	1,094	0,990	0,825	0,836
2- 3 NH ₂	0,929	0,906			6,924	0,845	1,020	0,953	0,894	0,822
3- 4 NH ₂	0,825	0,800	1,135	1,056			1,135	1,056	0,825	0,800
5- 2 NH ₂ 3 NH ₂					1,003	0,864	1,067	0,967	0,871	0,873
6- 3 NH ₂ 4 NH ₂	0,910	0,923					1,111	1,051	0,866	0,809
7- 2 NH ₂ 6 NH ₂			1,174	1,092	0,894	0,763	1,174	1,092		

TABLEAU 2 - Densités électroniques π calculées par la méthode Pariser et Parr.

* (Valeurs obtenues pour les molécules ayant fixé un proton).

Les paramètres utilisés sont les suivants (notation de la référence (10)).

$$\begin{aligned}
 W_{N^{++}} &= - 28,16 \text{ ev} & A_{N^{++}} &= - 12,24 \text{ ev} \\
 W_{N^+} &= - 14,63 \text{ ev} & A_{N^+} &= - 2,36 \text{ ev} \\
 W_{C^+} &= - 11,22 \text{ ev} & A_{C^+} &= - 0,69 \text{ ev} \\
 P_{CN^+} &= - 2,56 \text{ ev} & P_{CN^+} &= - 2,58 \text{ ev}
 \end{aligned}$$

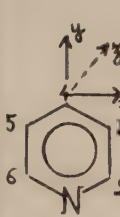
$$Z_{N^{++}} = 4,25 \text{ ev}$$

$$Z_{N^+} = 3,90 \text{ ev}$$

$$Z_{C^+} = 3,25 \text{ ev}$$

$$P_{CC} = -2,39 \text{ ev}$$

Les distances interatomiques et les angles ont été fixés à 1,40 Å et 120°. Pour les molécules ayant fixé un proton le modèle dit électrostatique a été utilisé (162) et la distance N-H est prise égale à 1,04 Å.

	$q_{2\pi} = 0,968 \quad q_{3\pi} = 1,025 \quad q_{4\pi} = 0,953 \quad p_{2-3\pi} = 0,672$ $q_{2\sigma} = 2,935 \quad q_{3\sigma} = 3,002 \quad q_{4\sigma} = 3,007 \quad p_{2-3\sigma} = 0,663$ $\pi_{2-3} = 2,13 \quad \pi_{3-4} = 2,76 \quad \pi_{2-4} = 0,71 \quad \pi_{3-5} = 0,68 \quad \pi_{2-6} = 0,28 \quad \pi_{2-5} = -0,10$											
	$q_{2\pi} = 0,898 \quad q_{3\pi} = 1,006 \quad q_{4\pi} = 0,812$ $q_{2\sigma} = 2,945 \quad q_{3\sigma} = 3,002 \quad q_{4\sigma} = 3,07$ $\pi_{2-3} = 2,16 \quad \pi_{3-4} = 2,18 \quad \pi_{2-4} = 0,35 \quad \pi_{3-5} = 0,44 \quad \pi_{2-6} = 0,38 \quad \pi_{2-5} = 0,12$											
Composés	Site	Δq_{π}		Δq_{σ}		Liaison	Δp_{π}	Δp_{σ}	π		$\Delta \delta$	
			*		*					*		*
1- 2 NH ₂	3	0,103	0,111	-0,028	-0,022	5-6	0,002	-0,00	2,36	1,79	-0,90	-1,08
	4	-0,039	-0,114	0,011	0,001	3-4	0,016	-0,001	2,67	2,22	-0,37	-0,73
	5	0,071	0,057	-0,026	-0,020	4-5	-0,016	0,005	2,81	2,43	-0,78	-1,18
	6	-0,043	-0,008	0,016	0,001	4-6			0,5	0,6	-0,63	-1,01
						3-5			0,29	1,08		
						3-6			0,41	-0,03		
2- 3 NH ₂	2	0,105	0,129	-0,029	-0,035	5-6	-0,005	0,001	2,22	2,23	-0,57	-0,60
	4	0,103	0,104	-0,026	-0,023	4-5	0,008	-0,006	2,78	2,04	-0,69	-0,80
	5	-0,040	-0,033	0,011	0,008	4-6			0,72	0,53	-0,27	-0,28
	6	0,073	0,072	-0,038	-0,02	2-4			1,01	0,56	-0,65	-0,70
						2-5			0,14	0,54		
3- 4 NH ₂	2	-0,042	-0,013	0,013	0,015	2-3	0,013	-0,004	2,74	2,45	-0,77	-0,80
	3	0,101	0,098	0,026	-0,023	2-5			0,41	-0,07	-0,82	-1,21
4- 4 N(CH ₃) ₂	2	-0,034		0,012		2-3			2,01		-0,47	-0,86
	3	0,083		-0,017		2-5			0,66		-0,63	-1,3
5- 2 NH ₂ 3 NH ₂	4	0,069	0,112	-0,018	-0,033	5-6	0,010	-0,00	1,97	1,88	-0,68	-0,53
	5	0,030	0,014	-0,014	-0,009	4-5	-0,005	0,019	2,92	2,21	-0,73	-1,06
	6	0,026	0,077	-0,010	-0,031	4-6			1,03	0,57	-1,13	-0,90
6- 3 NH ₂ 4 NH ₂	2	0,067	0,126	-0,017	-0,040	5-6	-0,003	0,004	2,33	2,12	-0,75	-0,13
	5	0,068	0,088	-0,017	-0,024						-0,63	-0,95
	6	0,023	0,017	-0,011	-0,008						-0,93	-0,70
7- 2 NH ₂ 6 NH ₂	3	0,170	0,182	-0,054	-0,059	3-4	0,001	-0,009	2,71	2,29	-1,40	-2,03
	4	-0,074	-0,031	0,020	0,002						-0,46	-1,05
	5	0,170	0,182	-0,054	-0,059						-1,40	-2,03
8- 2 NH ₂ 3 CH ₃	4	0,005	0,046	-0,003	-0,015	5-6	0,00	0,023	2,18	1,93	-0,45	-0,97
	5	0,051	0,036	-0,015	-0,011	4-5	-0,009	-0,013	2,71	1,94	-0,77	-1,21
	6	-0,019	0,029	-0,019	-0,012	4-6			1,02	0,63	-0,75	-0,96
9- 2 NH ₂ 4 CH ₃	3	0,151	0,179	-0,045	-0,051	5-6	0,006	-0,019	1,85	1,58	-1,03	-1,28
	5	0,112	0,099	-0,039	-0,03	3-5			0,8	0,36	-0,87	-1,33
	6	-0,063	-0,025	0,028	0,011	3-6			0,36	0,31	-0,75	-1,16
10- 2 NH ₂ 5 CH ₃	3	0,089	0,098	-0,021	-0,025	3-4	0,009	0,001	2,66	2,07	-0,94	-1,11
	4	-0,016	0,010	0,005	-0,001	4-6			0,63	0,57	-0,44	-0,82
	6	-0,018	0,039	0,008	-0,012	3-6			0,13		-0,78	-1,21
11- 2 NH ₂ 6 CH ₃	3	0,130	0,150	-0,039	-0,047	3-4	0,002	-0,00	2,67	2,26	-1,04	-1,28
	4	-0,054	-0,022	0,019	0,004	4-5	-0,009	0,008	2,60	2,21	-0,36	-0,83
	6	0,115	0,128	-0,039	-0,044	3-5			0,53	1,38	-0,83	-1,38

Composés	Site	Δq_{π}		Δq_{σ}		Liaison	ΔP_{π}	ΔP_{σ}	π		$\Delta \delta$	
			*		*					*		*
¹²⁻ 4 CH ₃	2	-0,013	-0,010	0,008	0,006	2-3	0,009	-0,012	2,17	1,88	-0,23	-0,21
	3	0,027	0,036	-0,007	-0,008	2-5			0,2	0,18	-0,31	-0,26
¹³⁻ 2 CH ₃ 3 CH ₃	4	0,015	0,029	-0,001	-0,004	5-6			2,17	1,86	-0,32	-0,30
	5	0,005	0,009	0,001	-0,001	4-5			2,72	1,96	-0,30	-0,35
	6	0,003	0,019	0,002	-0,005	4-6			1,03	0,62	-0,35	-0,30
¹⁴⁻ 2 CH ₃ 5 CH ₃	3	0,013	0,027	-0,001	-0,005	3-4			2,43	1,97	-0,33	-0,38
	4	0,014	0,026	-0,001	-0,001	4-6			0,8	0,46	-0,34	-0,34
	6	0,013	0,036	0,001	-0,006						-0,35	-0,40
¹⁵⁻ 2 CH ₃ 6 CH ₃	3	0,044	0,063	-0,014	-0,021	3-4			2,94	2,08	-0,37	-0,47
	4	-0,023	-0,013	0,014	0,009						-0,23	-0,33
¹⁶⁻ 3 CH ₃ 4 CH ₃	2	0,014	0,032	-0,001	-0,004	5-6			1,96	2,14	-0,35	-0,33
	5	0,015	0,025	-0,001	-0,002						-0,33	-0,31
	6	0,004	0,012	0,001	-0,001						-0,37	-0,33
¹⁷⁻ 3 CH ₃ 5 CH ₃	2	0,045	0,065	-0,015	-0,018	2-4			1,0	0,34	-0,42	-0,46
	4	0,055	0,074	-0,016	-0,016	4-6			1,0	0,34	-0,42	-0,22
¹⁸⁻ 4 C≡N	2	-0,007	-0,008	0,006	0,006	2-3	0,006	-0,009	2,04	1,81	0,28	0,37
	3	0,005	0,022	-0,007	-0,01	2-5			0,25	0,01	0,62	0,32
¹⁹⁻ 4 C $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$	2	0,005	-0,001	0,003	0,004	2-3	0,008	-0,013	1,87	2,13	0,05	0,45
	3	-0,025	0,002	0,007	-0,001	2-5			-0,25	0,08	0,30	0,49
²⁰⁻ 2 NH ₂ 3 OH	4	0,088	0,131	-0,005	-0,019	5-6			2,05	1,91	-0,62	-1,25
	5	0,022	0,008	-0,013	-0,009	4-5			3,36	2,20	-0,78	-1,31
	6	0,035	0,083	-0,013	-0,032	4-6			1,10	0,72	-1,12	-1,41

TABEAU 3 - Excès de charges (Δq) indices de liaisons (P) et polarisabilités mutuelles (π) de pyridines substituées.

Δq , ΔP , $\Delta \delta$ représentent les écarts par rapport à la pyridine (ou à la pyridine ayant fixé un proton *)

$$\Delta \begin{Bmatrix} q \\ P \\ \delta \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} q \\ P \\ \delta \end{Bmatrix} (\text{pyridines substituées}) - \begin{Bmatrix} q \\ P \\ \delta \end{Bmatrix} \text{pyridine}$$

ou $\Delta \begin{Bmatrix} q^* \\ P^* \\ \delta^* \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} q^* \\ P^* \\ \delta^* \end{Bmatrix} \text{pyridines substituées protonées} - \begin{Bmatrix} q^* \\ P^* \\ \delta^* \end{Bmatrix} \text{pyridine protonée}$

Les paramètres théoriques ont été calculés par la méthode CNDO/2.

$q_{\sigma} = q_{2sc} + q_{2pxc} + q_{2pyc}$; Les indices P_{σ} dépendent du système d'axes x, y, z ; seules sont comparables les variations ΔP_{σ} relatives à une même liaison dans plusieurs composés.

CHAPITRE II

STEREOCHIMIE D'ETHOXYDIENES-1,3

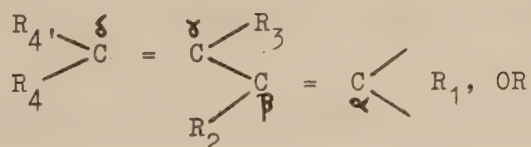
INTRODUCTION

Différentes études de composés butadiéniques-1,3 réalisées par R.M.N. notamment ont mis en lumière de nombreux problèmes (73 à 97)(27) dont certains sont d'ordre général comme celui de la conformation au niveau de la liaison C-C centrale ; cette conformation peut en principe être s-trans, s-cis ou gauche, la structure s-cis n'ayant pas jusqu'à maintenant été directement mise en évidence dans les systèmes acycliques ; d'autres problèmes tel celui de la conformation de substituant OR, SR.... sont spécifiques de la série étudiée.

Ayant observé des écarts souvent importants entre les paramètres physicochimiques d'alcoxydiènes cis et trans nous nous sommes proposé de préciser par plusieurs techniques les facteurs électroniques ou stéréochimiques susceptibles d'expliquer les comportements différents des stéréoisomères. Ce problème a été relativement peu étudié en raison des difficultés souvent inhérentes à la séparation de stéréoisomères purs.

2.1 - IDENTIFICATION DES CONFIGURATIONS PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

2.1.1 - Utilisation des paramètres δ et J



.../...

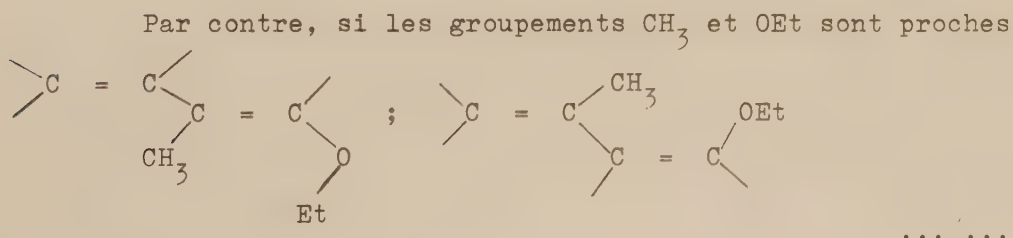
Cependant en présence de contraintes stériques importantes les critères précédents peuvent être mis en défaut. En règle générale la configuration est corroborée par l'ensemble des résultats obtenus par R.M.N. (90) (99), chromatographie (100) et spectroscopie ultraviolette (101).

2.1.2 - Utilisation d'incréments d'additivités

Le tableau 8 rassemble les incréments ($\Delta\delta = \delta$ butadiène substitué - δ butadiène) relatifs à la substitution de groupes CH_3 ou OR sur la chaîne butadiénique. Les déplacements chimiques (chiffres soulignés dans le tableau) calculés à partir de ces incréments peuvent fournir de nouvelles preuves configurationnelles. Dans le composé V par exemple les valeurs calculées sur la base d'une configuration $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ trans ($\delta_2 = 5,12$; $\delta_3 = 6,45$; $\delta_4 = 4,80$; $\delta_{4'} = 4,65$) sont beaucoup plus voisines des valeurs expérimentales ($\delta_2 = 5,16$; $\delta_3 = 6,31$; $\delta_4 = 4,82$; $\delta_{4'} = 4,67$) que celles calculées suivant un modèle $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ cis ($\delta_2 = 4,69$; $\delta_3 = 6,53$; $\delta_4 = 4,74$; $\delta_{4'} = 4,59$) ce qui confirme l'attribution trans.

Néanmoins l'accord n'est pas toujours parfait entre les valeurs calculées et expérimentales ; comme en série éthylénique (102), les déviations observées peuvent être sources d'informations sur la stéréochimie des molécules. En effet comme nous le verrons dans le paragraphe 2.2, les conformations au niveau de la liaison C-C centrale et de la liaison C-O peuvent être modifiées.

Si le substituant n'introduit pas de gêne stérique importante, comme c'est le cas pour un méthyle en 4', les valeurs expérimentales et calculées sont en bon accord (composé IX_C).



les écarts $\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$ qui atteignent jusqu'à $0,4 \cdot 10^{-6}$ peuvent s'expliquer par une perturbation de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C - O ou (et) par une déformation autour de la liaison C - C centrale.

Si les groupements CH_3 et OEt sont suffisamment éloignés pour ne pas modifier les équilibres préalablement existants dans les composés méthylés et éthoxylés de départ

$$\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}, \text{ les écarts } \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}} \text{ peuvent alors s'expliquer en considérant que les } \Delta\delta_{\text{OEt}}$$

sont calculés pour une conformation déterminée de la chaîne butadiénique et que cette conformation n'est pas identique pour le composé méthylé de départ.

Dans le même ordre d'idée nous avons testé des lois d'additivité pour les constantes de couplage. Désignons par ΔJ cis ou trans (X) $J_{\text{CH}_2 = \text{CHX}}$ cis ou trans - $J_{\text{CH}_2 = \text{CH}_2}$, les incréments caractérisant l'influence d'un substituant X sur J_{cis} ou trans. On détermine ΔJ cis $\text{OEt} = - 4,6$ Hz, ΔJ trans $(\text{OEt}) = - 4,4$ Hz, ΔJ cis $(\text{CH}_3) = - 1,7$ Hz ΔJ trans $(\text{CH}_3) = - 2,2$ Hz. A partir de ces incréments on calcule pour $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH OEt}$, par exemple $J_{\text{cis}}(\text{calc}) = J_{\text{CH}_2 = \text{CH}_2} + \Delta J_{\text{cis}}(\text{OEt}) + \Delta J_{\text{cis}}(\text{CH}_3) = 5,4$ Hz ; $J_{\text{trans}}(\text{calc}) = 12,4$ Hz alors que $J_{\text{cis}}(\text{exp}) = 6,0$ Hz et $J_{\text{trans}}(\text{exp}) = 12,3$ Hz ; de même pour $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH OEt}$ $J_{\text{cis}}(\text{calc}) = J_{\text{CH}_2 = \text{CH}_2} + \Delta J_{\text{cis}}(\text{OEt}) + \Delta J_{\text{cis}}(\text{CH}_2 = \text{CH}-) = 5,6$ Hz, $J_{\text{trans}}(\text{calc}) = 12,65$ Hz alors que $J_{\text{cis}}(\text{exp}) = 6,2$ Hz et $J_{\text{trans}}(\text{exp}) = 12,3$ Hz. Les écarts observés, surtout pour les couplages J_{cis} , peuvent être l'indice d'une perturbation de la structure géométrique (95) ou (et) de l'équilibre conformationnel.

.../...

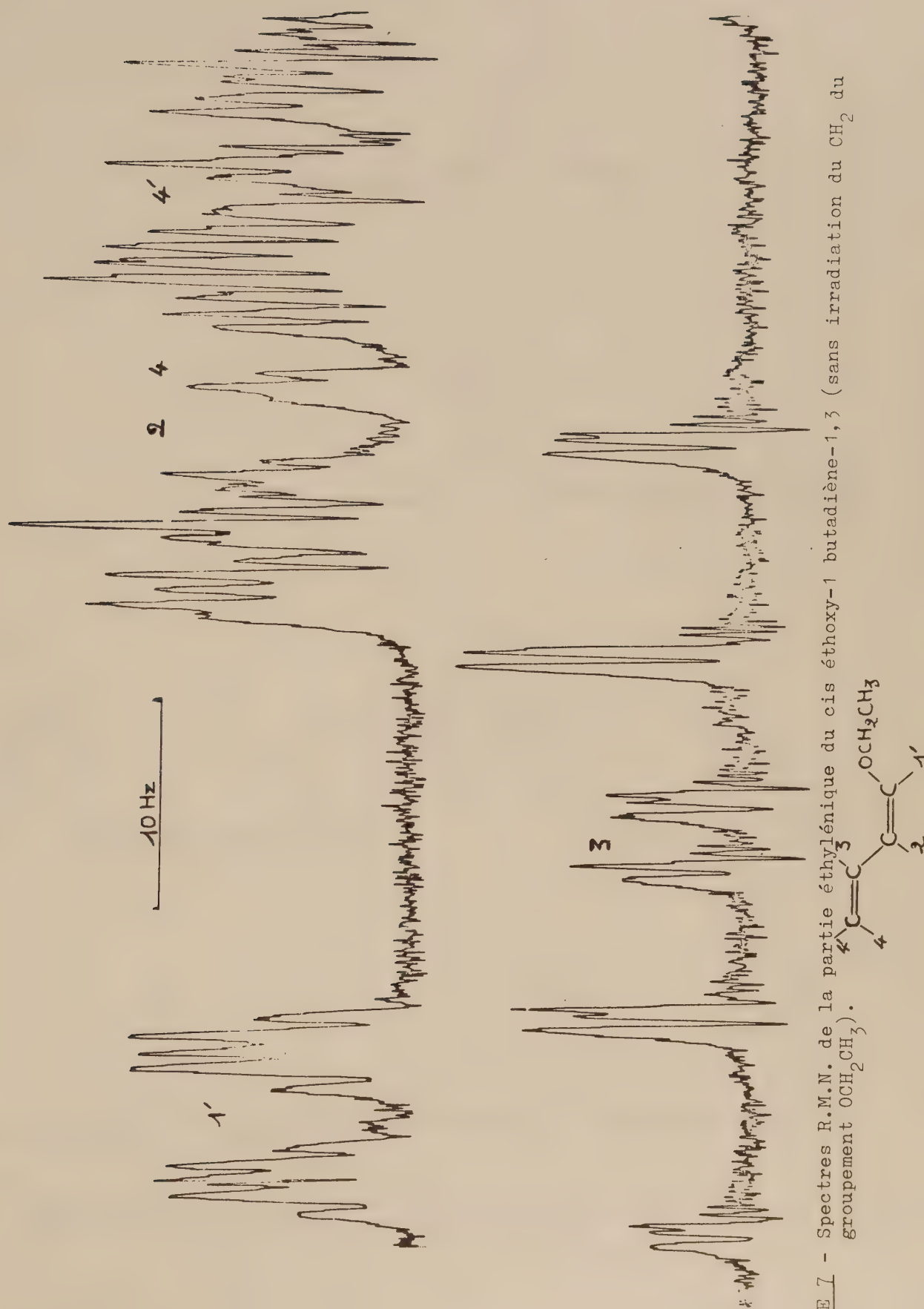


FIGURE 7 - Spectres R.M.N. de la partie éthylénique du cis éthoxy-1 butadiène-1,3 (sans irradiation du CH_2 du groupement OCH_2CH_3).

10 Hz

- 43 -

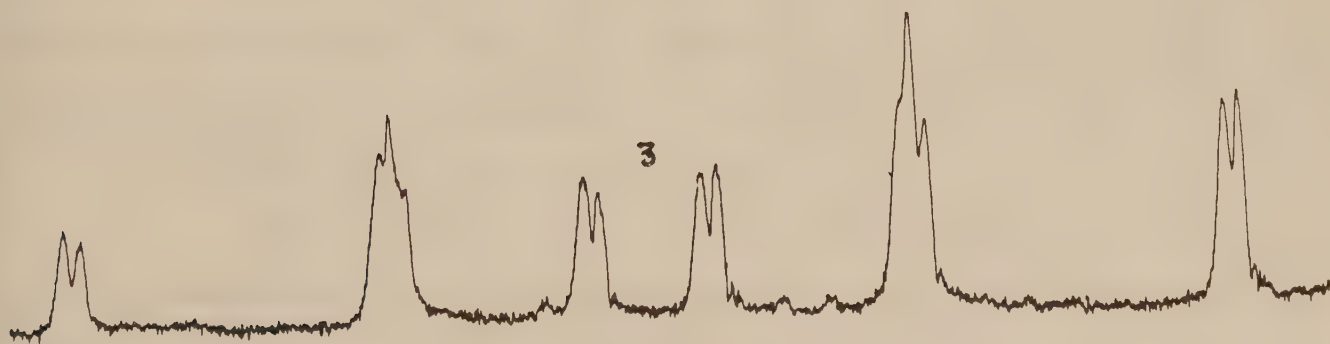
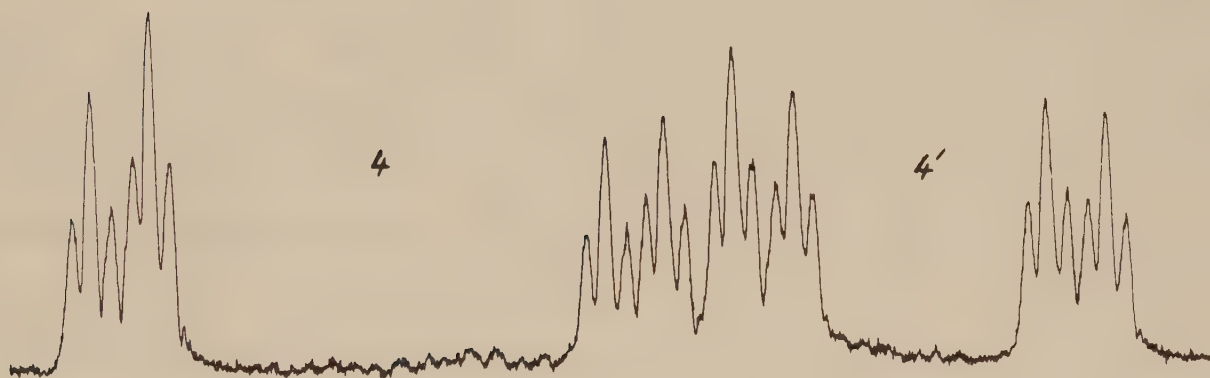
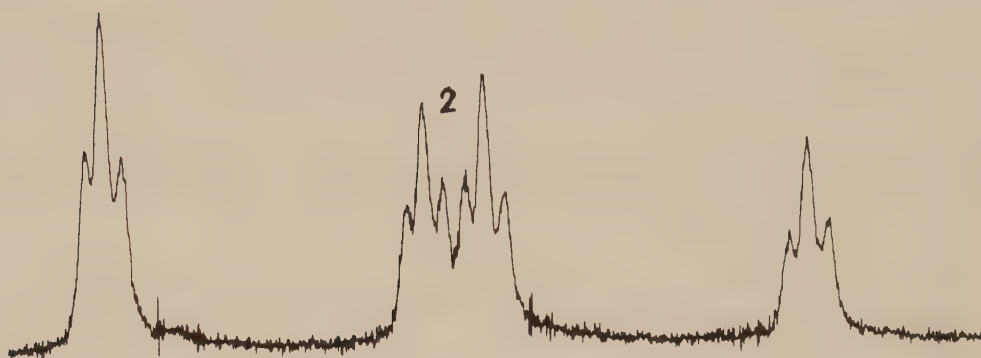
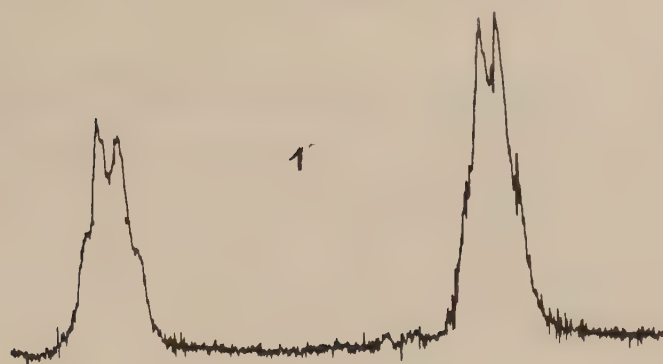
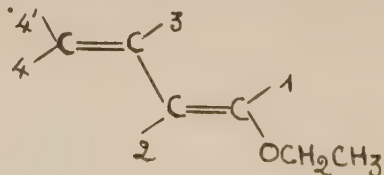


FIGURE 8 - Spectres R.M.N. de la partie éthylénique du trans éthoxy-1 butadiène-1,3.
(avec irradiation du CH_2 du groupement OCH_2CH_3).



COMPOSE	N°	δ ou J	δ_1 J ₁₋₂	$\delta_{1'}$ J ₂₋₃	δ_2 J ₃₋₄	δ_3 J _{3-4'}	δ_4 J ₁₋₃	$\delta_{4'}$ J ₁₋₄	$-\text{O}-\overset{\delta}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ J _{1-4'} J ₂₋₄		δ_{CH_3} J _{2-4'} J _{4-4'}	
	I _c	δ'	-	5,70	4,97	6,60	4,92	4,77	3,52	-	-	-
		J	6,18	10,8	17,2	10,4	0,96	0,75	1,55	0,81	0,80	2,18
	I _T	δ	6,53	-	5,43	6,14	4,83	4,72	3,50	-	-	-
		J	12,5	10,5	16,8	10,3	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	2
	I _c	δ	-	5,84	4,95	6,57	4,91	4,79	3,75	1,27	-	-
		J	6,2	10,4	17,5	10,4	0,9	0,7	1,5	0,7	0,7	2,3
	I _T	δ	6,45	-	5,42	6,12	4,87	4,70	3,75	1,27	-	-
		J	12,3	10,4	16,5	10,1	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	1,9
	I _c	δ	-	5,87	4,94	6,58	4,91	4,77	CH 3,90	CH ₃ 1,22	-	-
		J	6,15	10,4	17,8	10,4	0,95	0,7	1,45	0,75	0,7	2,3
	I _T	δ	6,35	-	5,46	6,12	4,84	4,67	CH 3,98	CH ₃ 1,20	-	-
		J	12,2	10,4	16,5	9,8	≈ 0,5	≈ 0,6	≈ 0,6	≈ 0,6	≈ 0,6	2
	II _c	δ	-	5,85 5,65	-	6,85 6,65	4,91 4,80	4,83 4,67	3,72	1,23	CH ₃ (2) 1,6	-
		J	-	-	17,7	10,8	1	≈ 0,9	≈ 1,6	-	-	1,8
	II _T	δ	6,08 6,16	-	-	6,15 6,20	4,87 4,76	4,72 4,58	3,77	1,23	CH ₃ (2) 1,67	-
		J	-	-	17,4	10,5	0,6	0,7	0,4	-	-	1,6
	III _c	δ	-	5,81 5,72	4,72 5,03	-	4,83 4,62	4,84 4,60	3,76	1,26	CH ₃ (3) 1,92	-
		J	7	-	-	-	≈ 0,5	≈ 1,1	≈ 0,7	≈ 0,7	≈ 0,7	2,6
	III _T	δ	6,43 6,34	-	5,57 5,50	-	4,68 4,50	4,60 4,51	3,71	1,22	CH ₃ (3) 1,75	-
		J	12,8	-	-	-	-	-	≈ 0,6	-	≈ 0,3	2,4
	IV _c	δ	-	5,85 5,64	-	-	5,03 4,71	4,78 4,59	3,75	1,28	CH ₃ (2) 1,62	CH ₃ (3) 1,75
		J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	≈ 2
	IV _T	δ	6,22 6,25	-	-	-	4,78 4,67	4,65 4,50	3,77	1,22	CH ₃ (2) 1,73	CH ₃ (3) 1,62
		J	-	-	-	-	-	0,6	0,6	-	-	1,6
	V _T	δ	-	-	5,16 5,12	6,31 6,45	4,82 4,80	4,67 4,65	3,73	1,28	CH ₃ (1) 1,87	-
		J	-	10,3	16,7	10	-	-	-	0,6	0,6	2,3

TABLEAU 7

COMPOSE	N°	δ J	δ_1	$\delta_{1'}$	δ_2	δ_3	δ_4	$\delta_{4'}$	δ -O-CH ₂ -CH ₃		δ_{CH_3}	
			J ₁₋₂	J ₂₋₃	J ₃₋₄	J _{3-4'}	J ₁₋₃	J ₁₋₄	J _{1-4'}	J ₂₋₄	J _{2-4'}	J _{4-4'}
	VI _c	δ	-	5,82	4,66	-	4,94	4,72	3,82	1,27	CH ₂ (3) 2,22	CH ₃ (3) 1,02
		J	7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4
	VI _T	δ	6,47	-	5,44	-	4,67	4,62	3,73	1,26	CH ₂ (3) 2,12	CH ₃ (3) 1,08
		J	13	-	-	-	-	-	-	-	-	≈ 2
	VII _c	δ	-	5,90	4,70	-	4,92	4,78	3,77	1,23	CH(3) 2,25	CH ₃ (3) 1,02
		J	7,5	-	-	-	-	≈ 0,5	≈ 1	-	-	≈ 2
	VII _T	δ	6,50	-	5,33	-	4,66	4,61	3,77	1,19	CH(3) 2,25	CH ₃ (3) 1,06
		J	12,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1,75
	VIII _T	δ	-	6,40	5,35	-	4,64	4,53	3,72	1,25	CH ₂ (3) 1,80	-
		J	13,2	-	-	-	-	-	-	-	-	≈ 1,5
	IX _c	δ	-	5,70 5,64	4,84 4,91	6,27 6,31	5,35 5,35	-	3,78	1,26	CH ₃ (4) 1,72	-
		J	6,2	10,6	15,5	-	≈ 1	-	-	-	-	-
	X _T	δ	6,40 6,38	-	5,48 5,75	5,90 5,82	-	5,20 5,06	3,75	1,24	CH ₃ (4) 1,68	-
		J	12,4	10,0	-	10,2	0,9	-	-	-	0,6	-
	XI _c	δ	-	5,73	4,85	6,22	5,35	-	3,77	1,25	CH ₂ (4) 2,31	CH ₃ (4) 0,99
		J	6,2	10,4	15,4	-	0,9	0,9	-	0,7	-	-
	XII _c	δ	-	-	5,02	6,32	5,23	-	3,76	1,19	CH ₂ (4) 2,25	CH ₃ (1) 1,78
		J	-	10,5	15,7	-	-	-	-	-	-	-
	XII _T	δ	-	-	5,10	5,99	5,30	-	3,66	1,22	CH ₂ (4) 2,25	CH ₃ (1) 1,80
		J	-	10,5	15	-	-	-	-	-	-	-
	XIII _c	δ	-	5,76 5,59	5,0 5,24	6,03 6,01	-	-	3,77	1,26	CH ₃ (4) 1,75	CH ₃ (1) 1,67
		J	6,3	11,3	-	-	0,8	-	-	-	-	-

TABLEAU 7

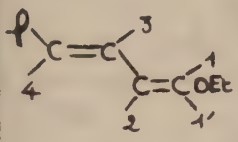
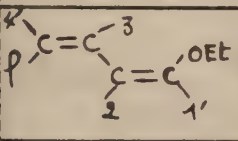
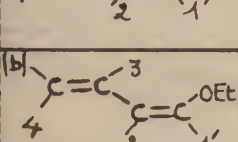
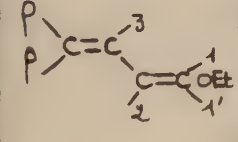
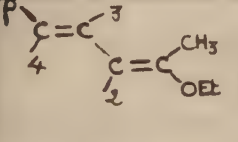
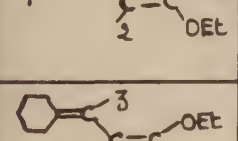
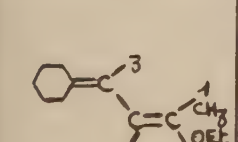
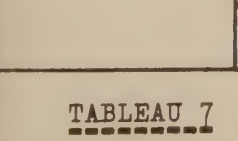
COMPOSE	N°	δ ou J	δ_1 J ₁₋₂	$\delta_{1'}$ J ₂₋₃	δ_2 J ₃₋₄	δ_3 J _{3-4'}	δ_4 J ₁₋₃	$\delta_{4'}$ J ₁₋₄	δ - O-CH ₂ -CH ₃		δ CH ₃	
									J _{1-4'}	J ₂₋₄	J _{2-4'}	J _{4-4'}
	XXII C	δ	-	5,92	5,09	7,07	6,25	-	3,84	1,29		
	J	6,2	10,7	15,8	-	$\approx 0,7$	$\approx 0,7$	-	-	-	-	-
	XXIII T	δ	6,56	-	5,56	6,73	6,19	-	3,77	1,27		
	J	12,4	9,5	15,6	-	-	-	-	-	$\approx 0,8$	-	-
	XXIV C	δ	-	5,95	5,64	6,72	-	6,25	3,63	1,08		
	J	6,2	11,1	-	11,7	-	-	-	1,2	-	-	-
	XXV C	δ	-	5,87	5,06	6,90	6,20	-	3,84	1,30		
	J	6,15	10,6	15,8	-	$\approx 0,7$	-	-	-	-	-	-
	XXVI C	δ	-	5,81	5,05	6,84	6,15	-	3,79	1,27		
	J	6,2	10,5	15,8	-	$\approx 0,7$	-	-	-	-	-	-
	XXVII C	δ	-	5,87	5,10	7,06	-	-	-	-		
	J	6,3	11,6	-	-	$\approx 1,0$	-	-	-	-	-	-
	XXVIII T	δ	6,64	-	5,58	6,51	-	-	-	-		
	J	12,4	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	XXIX C	δ	-	-	5,31	6,77	6,18	-	3,78	1,30	CH ₃ (1) 1,96	
	J	-	10,1	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	XXX T	δ	-	-	5,28	6,64	-	-	-	-	CH ₃ (1) 1,98	
	J	-	11,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	XXXI C	δ	-	5,79	5,06	6,02	-	-	3,76	1,25		
	J	6,3	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	XXXII C	δ	-	-	5,17	5,93	-	-	3,69	1,25	CH ₃ (1) 1,83	
	J	-	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	XXXIII T	δ	-	-	5,19	5,64	-	-	3,69	1,27	CH ₃ (1) 1,83	
	J	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 7

COMPOSE	N°	δ ou J	δ_1 J ₁₋₂	$\delta_{1'}$ J ₂₋₃	δ_2 J ₃₋₄	δ_3 J _{3-4'}	δ_4 J ₁₋₃	$\delta_{4'}$ J ₁₋₄	$\delta_{O-CH_2-CH_3}$ J _{1-4'} J ₂₋₄	δ_{CH_3} J _{2-4'} J _{4-4'}
		δ	6,05	-	4,87	6,09	4,57	4,35	3,02 1,07	- -
		J	13,3	10	16,7	10				2,1
		δ	5,92	-	4,91	5,50	-	-		- -
		J	13,1	10,5	-	-	-	-	-	- -
		δ		5,75	6,27	5,92	-	-		- -
		J	9,3	10,5	-	-	-	-	-	- -
		δ	5,93		6,35	5,68	-	-		- -
		J	14,2	10,3	-	-	-	-	-	- -
		δ		6,22	5,54	6,27				
		J	6,05	11,5						
		δ			5,72	6,35				2,16
		J	1,15	11						
		δ			6,21	6,00				2,16
		J	0,9	10,6						
		δ			6,06	7,03	6,38			2,12
		J	1,15	9,9	15,4					

TABLEAU 7 - Paramètres R.M.N. d'alcoxydiènes-1,3. Les déplacements chimiques calculés (chiffres soulignés) sont obtenus en ajoutant aux paramètres des éthoxybutadiènes cis (C) et trans (T) les incréments de substitution des méthyles rassemblés dans le tableau 8. δ en ppm J en Hz.

$|J_{CH_3-H}|$ en Hz : II_C J_{1'-2} = 1,35 ; II_T J₁₋₂ = 1,25 ; III_C J₃₋₄ = 0,75 ; J_{3-4'} = 1,35 ; III_T J₃₋₄ = 0,7 J_{3-4'} = 1,3 ; IV_C J_{1'-2} = 1,2 J₃₋₄ = 1 ; IV_T J₁₋₂ = 1,2 J₃₋₄ = 1,2 J_{3-4'} = 0,5 ; V_T J₁₋₂ = 0,65 J₁₋₄ = 0,4 J_{1-4'} = 0,5 VI_C J₃₋₄ = 0,7 J_{3-4'} = 1,3 VI_T J₃₋₄ = 0,7 J_{3-4'} = 1,3 VII_T J₃₋₄ = 0,7 J_{3-4'} = 1 VIII_T J₃₋₄ = 0,8 J_{3-4'} = 1,2 IX_C J_{3-4'} = 1,35 J₁₋₄ = 0,5 X_T J₃₋₄ = 1,3 XI_C J_{3-4'} = 1,2 XIII_C J₃₋₄ = 1,2 J_{3-4'} = 1,4 ; XIV_T J₃₋₄ = 1,15 J_{3-4'} = 0,7 XV_C J_{3-4'} = 1,3 J₃₋₄ = 1,2 XV_T J_{3-4'} = 1,2 J₃₋₄ = 1,2 XVI_T J₃₋₄ = 0,9 XVII_T J_{3-4'} = 1,4 XVIII_T J₁₋₂ = 1,2 J_{3-4'} = 1,4 XX_C J_{1'-2} = 1,2 J_{3-4'} = 1,3 J₃₋₄ = 1,3 XX_T J₁₋₂ = 1,2 J₃₋₄ = 1,5 J_{3-4'} = 1,2 XXI_C J_{1'-2} = 1,3 J₃₋₄ = 1,3 XXI_T J₁₋₂ = 0,9

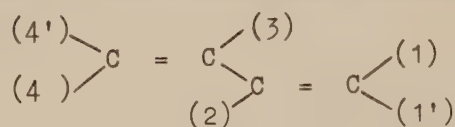
Les signes de J sont ceux préalablement déterminés (75) (94).

(a) $C_6H_4^{para}-OCH_3$; (b) $C_6H_4^{para}-N<CH_3$

Substituant	Sites	Δ_1	$\Delta_{1'}$	Δ_2	Δ_3	Δ_4	$\Delta_{4'}$	Ref.
CH ₃	1	-	+0,36	-0,30	+0,33	-0,07	-0,05	91
	1'	+0,44	-	-0,26	-0,04	-0,17	-0,20	
	3	-0,11	-0,12	+0,08	-	-0,29	-0,19	
	2,3	-0,20	-0,20	-	-	-0,20	-0,20	
	1,4	-	+0,38	-0,01	-0,01	-	+0,38	
	1',4	+0,40	-	+0,02	-0,36	-	+0,20	
	1',4'	+0,30	-	-0,32	-0,32	+0,30	-	
OCH ₂ CH ₃	1	-	+0,78	-1,32	+0,30	-0,25	-0,27	
	1'	+1,29	-	-0,85	-0,15	-0,29	-0,36	

TABLEAU 8 - Incréments relatifs à des substituants CH₃ ou OR.

$\Delta\delta = \delta$ butadiène substitué - δ butadiène. Les déplacements chimiques du butadiène



sont $\delta_1 = \delta_4 = 5,17 \cdot 10^{-6}$ $\delta_{1'} = \delta_{4'} = 5,06 \cdot 10^{-6}$
 $\delta_2 = \delta_3 = 6,27 \cdot 10^{-6}$ (74).

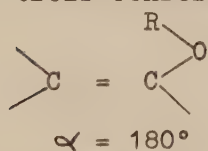
2.2 - PROBLEMES CONFORMATIONNELS POSES

2.2.1 - Conformation de la chaine diénique

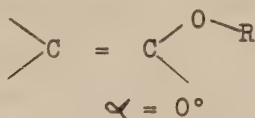
Les butadiènes-1,3 existent préférentiellement sous la forme s-trans, le couplage J_{2-3} qui est de l'ordre de 10 à 11 Hz dans tous les composés non substitués en 2 et 3, et les couplages $^5J_{1'-4'}$ qui se manifestent dans les composés I_c , II_c , III_c , et plus faiblement dans VII_c et $XXIII_c$ (tableau 7) confirment la prédominance de cette structure. Néanmoins il est vraisemblable que l'introduction de substituants modifie dans un premier stade, la valeur des angles, la structure s-trans étant conservée, (91) (95) (96) et dans un second stade lorsque la gêne stérique devient importante (en particulier substitutions en 1,3 et 2,4) il est possible qu'une déformation de la structure s-trans intervienne. Nous reviendrons sur ces différents points dans les paragraphes 2-4 et 2-5 concernant les informations structurales apportées par l'absorption ultraviolette et la résonance magnétique nucléaire.

2.2.2 - Conformation autour de la liaison C-O

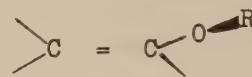
Le système $C = C - O - R$ est susceptible d'adopter les trois conformations



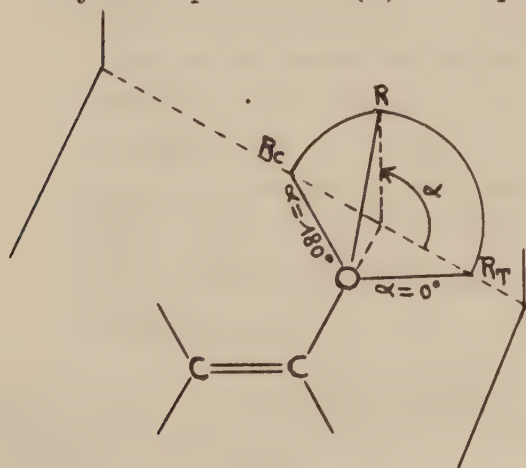
système plan s-cis(a)



plan s-trans(b)



hors plan ou gauche(c)



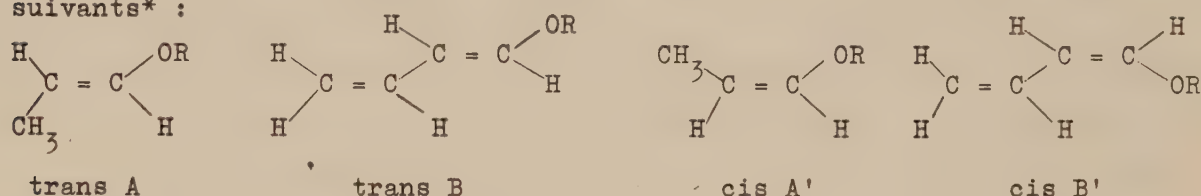
La liaison OR décrit un cône de révolution autour d'un axe qui passe par la liaison C-O. Sur un plan perpendiculaire au plan moléculaire, le groupement R décrit un cercle. L'angle est mesuré sur ce cercle à partir de la position trans de R (R_T).

.../...

Nous constatons que les paramètres physicochimiques des alcoxydiènes cis et trans sont souvent différents (tableau 7 et suite de cette étude) une source de ces différences pouvant être recherchée dans une modification des conformations autour de la liaison C - O. Nous avons examiné ce problème par différentes techniques.

2.3 - INFORMATIONS APORTEES PAR LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION SUR LA CONFORMATION AUTOUR DE LA LIAISON C-O

Nous avons étudié l'influence de la géométrie cis-trans sur la conformation au niveau de la liaison C - O dans les composés suivants* :



Dans ce domaine des travaux avaient été effectués sur des éthers vinyliques (103 à 106) ne présentant pas d'isomérisie cis-trans.

2.3.1 - Mise en évidence de l'isomérisie de rotation

Les spectres infra-rouge (figures 9,10) ou Raman des composés $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH OR}$ (A) et $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHOR}$ (B) de configuration trans font apparaitre une isomérisie de rotation comparable à celle observée dans les éthers de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ (103, 104). L'existence d'au moins deux conformations stables I et II à l'état liquide ou gazeux entraîne le dédoublement de modes normaux du squelette éthylénique ou butadiénique en particulier de la vibration $\text{VC} = \text{C}$ ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$). A basse température les bandes relatives à l'isomère II le moins stable disparaissent complètement si le composé cristallise ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5), elles sont très affaiblies dans le cas d'échantillons vitrifiés ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

.../...

* Nous exposerons ici les principaux résultats d'un travail réalisé en collaboration avec Mme F. MARSAULT et M. G.S. CHIGLIEN du Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, Université de PARIS VI.

Sur les spectres des composés de configuration cis A' et B' ($R = C_2H_5, CH(CH_3)_2$) n'apparaît par contre qu'une seule conformation stable à l'état liquide ou gazeux.

2.3.2 - Analyse des spectres de vibration et structure des conformations stables

L'identification conformationnelle sera basée sur les considérations suivantes :

- Les conformations a et b présentant une symétrie C_s les vibrations de déformation hors du plan du squelette éthylénique $w CH, w CH_2, \tau CH_2$ y sont de type A" et se distinguent théoriquement de celles de type A' par leur taux de dépolarisation Raman égal à $3/4$ et leur structure de vibration rotation de type C sur le spectre I.R. du composé gazeux (107) (axe d'inertie C perpendiculaire au plan du squelette). En ce qui concerne la conformation c de symétrie C_1 , on attend pour toutes les vibrations, un facteur de dépolarisation des raies Raman compris entre 0 et $3/4$ et des bandes de vibration rotation de structure hybride A/B/C. Ces modes de vibration ont été identifiés dans la région $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (tableaux 9 et 12).
- Si les moments d'inertie calculés à partir des modèles s-cis et s-trans sont tels que $I_A \neq I_B \simeq I_C$ il est possible d'assimiler (a) et (b) à des rotateurs symétriques et de prévoir l'écart ΔV entre les composantes de la branche Q d'une bande de type C ; la comparaison avec l'écart expérimental permet en principe de choisir entre les formes (a) et (b) (tableau 13).

Isomères de configuration trans

Sur les spectres de ces isomères, comme sur ceux des éthers vinyliques $CH_2=CH OR$ (106) dont nous avons examiné parallèlement le terme $R = CH(CH_3)_2$, apparaît une conformation I analysable dans l'hypothèse d'une structure C_s (tableaux 9 et 10).

.../...

- Lorsque $R = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 la conformation I est prédominante. Le calcul des écarts théoriques ΔV entre les composantes de la branche Q dans les hypothèses (a) et (b) conduit à conclure à une structure s-cis de cet isomère (tableau 13).

Les spectres de la conformation la moins stable II étant partiellement masqués par ceux de I, il est difficile de préciser la structure.

- Lorsque $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ la conformation II devient prépondérante. Dans le cas de l'éther vinylique $\text{CH}_2=\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$ la composante $V_{II} = 820 \text{ cm}^{-1}$ de la raie Raman $w \text{ CH}_2$ est légèrement polarisée ($P = 0,55$) alors que la composante V_I est dépolarisée ($P = 0,75$) (tableau 11). Ceci laisse supposer que si la conformation I est plane la conformation II est gauche. De même pour le dérivé butadiénique toutes les bandes comprises entre 1000 et 600 cm^{-1} ont une structure hybride. Cependant le sommet de la branche Q d'une bande de type C, qui apparaît sur la bande $w \text{ CH}_2 = 881 \text{ cm}^{-1}$, est attribuable à un isomère plan I ; le calcul des écarts rotationnels ΔV (tableau 13) est en faveur d'une forme s-trans (b).

Isomères de configuration cis

Dans ces composés où une seule conformation est décelée, toutes les raies Raman de $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH O CH}(\text{CH}_3)_2$ par exemple, situées entre 1000 et 400 cm^{-1} , ont un facteur de dépolarisation nettement inférieur à $3/4$; il en est ainsi notamment pour la raie à 917 cm^{-1} que nous attribuons à $w \text{ CH} =$ (tableau 12) ; dans le cas de $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH O C}_2\text{H}_5$ l'imprécision des mesures n'a pas permis de confirmer ce résultat sur la raie à 914 cm^{-1} mal résolue. Par ailleurs à l'état gazeux ces deux composés ne présentent aucune bande de type C et les bandes de déformation $w \text{ CH} =$ sont de type hybride. Ces phénomènes sont en faveur d'une conformation unique gauche (cas (c)).

.../...

2.3.3 - Stabilités relatives des isomères conformationnels

Une étude de l'évolution des spectres en fonction de la température a permis d'évaluer un ordre de grandeur des différences d'enthalpie ΔH entre les conformations I et II des stéréoisomères trans (108) (tableau 14). La conformation I est plus stable que II mais l'écart ΔH semble diminuer lorsque R devient plus encombrant ($R = (CH_3)_2CH -$).

2.3.4 - Conclusion

Deux conformations ont été décelées dans les isomères de configuration trans ; l'isomère rotationnel le plus stable I a une structure plane, le second isomère II étant vraisemblablement gauche. La différence de stabilité entre les formes gauche et plane dépend de la nature de OR ; elle est plus faible pour $R = (CH_3)_2CH$ que pour $R = C_2H_5$ et CH_3 ; à la température ordinaire, I est prépondérant dans les deux derniers cas, alors que la conformation II (qui est deux fois plus probable que I) devient prédominante dans le dérivé isopropylié. L'étude de la structure rotationnelle des bandes de type C de I est en faveur d'une forme - s-cis dans le cas de $R = CH_3, C_2H_5$.

Dans les isomères de configuration cis on ne décèle qu'une seule conformation, vraisemblablement gauche.

La stéréochimie des systèmes alcoxyéthyléniques semble donc conditionnée par des facteurs électroniques et stériques. Les formes planes, électroniquement plus stables, pourraient du fait de l'encombrement stérique, être destabilisées en série cis ou dans les composés porteurs de groupements OR volumineux.

.../...

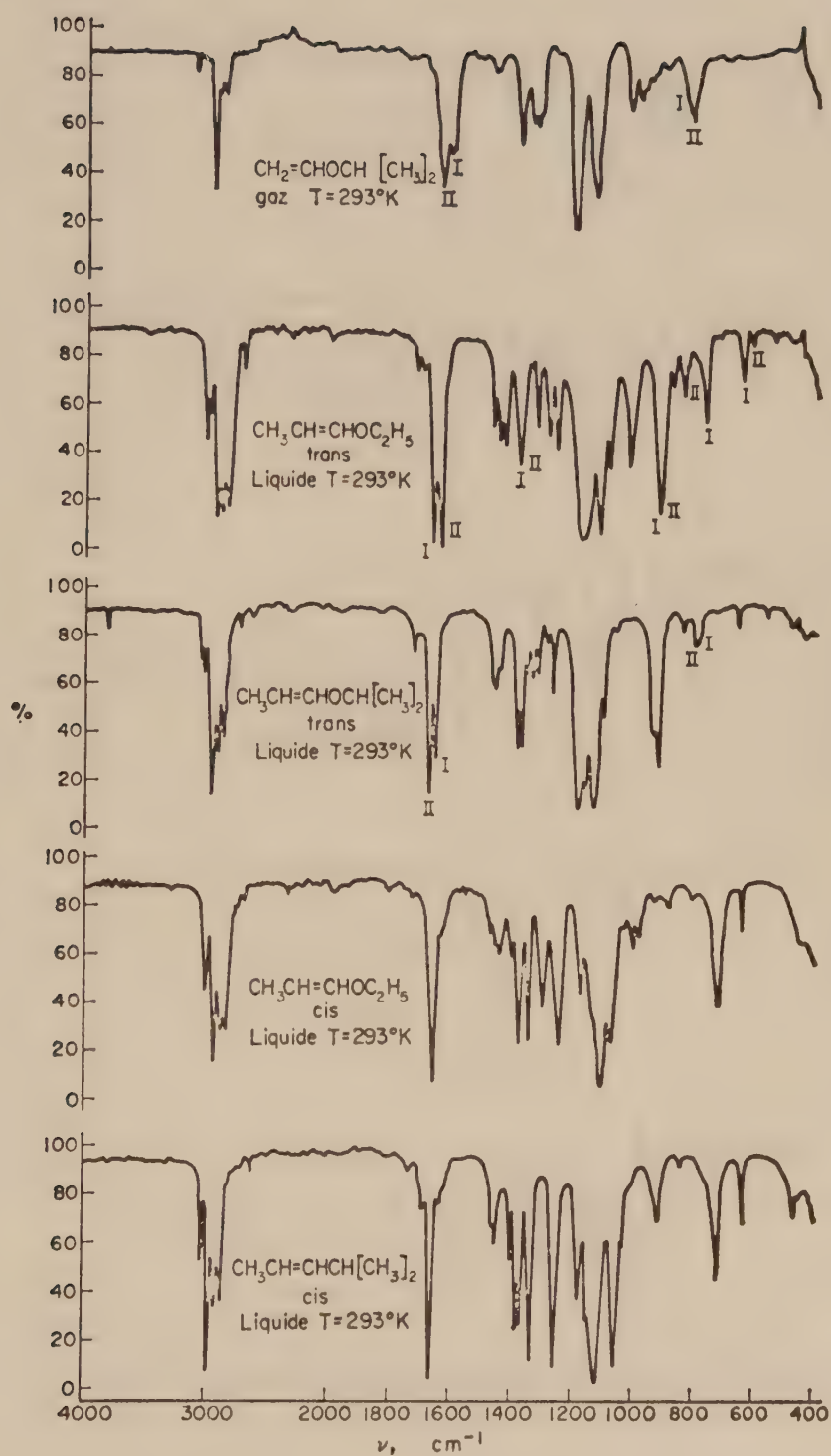


FIGURE 9 - Spectres infrarouges de dérivés éthyléniques cis et trans.

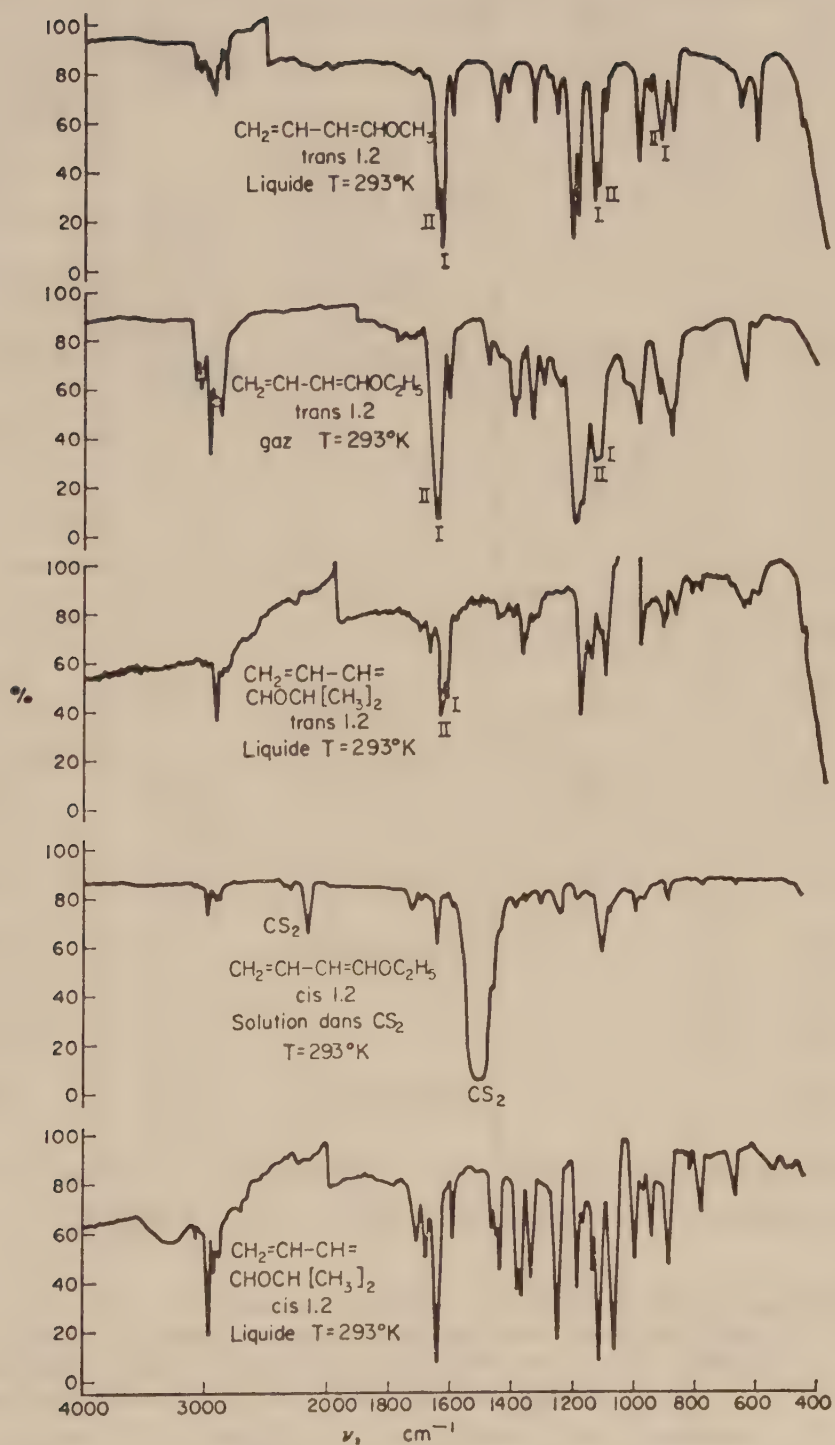


FIGURE 10 - Spectres infrarouges de dérivés diéniques cis et trans.

INFRAROUGE			RAMAN		Symétrie	Attribution
Gaz	Liquide	Solide	Liquide	Solide		
CH ₃ - CH = CH - O - C ₂ H ₅ trans						
934 m(C)	933 i I 922 i II 888 tf 880 tf	942 ep { 935 i 933 ep	942 f (0,19)	940 f 925 f	A' A''	{ √C-C= wCH=
850 tf	851 f 835 tf	843 i 831 f 828 f	890 f 861 m (0,26) 844 ep	853 m	A'	√ C-O-C-C
777 tf(C)	792 tf II 778 m I 726 tf 654 f I 617 tf II	{ 787 m 783 m 779 tf 777 tf 656 m	802 m II 786 m(0,75)I 656 tf(0,75)	789 m 665 f 650 f	A'' A'	{ wCH= δC=C-O
CH ₂ = CH - CH = CH - O CH ₃ trans 1,2						
993 f(C) 970 f	995 i 962 i 936 f II 924 f I 914 f	1004 i 956 i 926 i 922 ep 915 m	993 f 968 f 953 tf II 943 f I	975 tf 934 f	A'' A' A''	{ τCH ₂ = rCH ₂ = wCH= et wCH ₂ =
884 (C)	884 m 829 f 796 tf	888 i 880 m 842 m	890 m(0,75) 834 m(0,75)	896 m	A'' A'	{ wCH= et wCH ₂ = √ C-O-C
654 (C)	782 f 660 f	792 m 675 i 668 ep			A'' A''	wCH= wCH=
604 f	606 m	609 m 606 ep	615 f(0,45)		A'	δ C=C-O

TABLEAU 9 - Analyse des spectres de vibration de dérivés trans.

Légende :

- 1 - Conformations I et II : les bandes notées II disparaissent complètement sur les spectres infrarouge ou Raman à basse température des composés où $\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; elles sont seulement très affaiblies dans les cas où $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. On précise la symétrie des modes normaux de la conformation plane I.
- 2 - Intensité des bandes : f = faible ; i = intense ; m = moyenne ; t = très ; ep = épaulement.
- 3 - (C) indique que la bande de vibration rotation observée est de type C.
- 4 - Le taux de dépolarisation des raies Raman est donné entre parenthèses.
- 5 - Description des modes normaux : $\sqrt{}$ = vibration de valence ; δ = déformation ; r ou w = balancement dans ou hors du plan ; τ = torsion.

Infrarouge		Raman		Symétrie	Attribution	Infrarouge	
Gaz	Liquide	Solide					Gaz
CH ₂ =CH-CH=CHOC ₂ H ₅ trans 1,2							CH ₂ =CH-CH=CHOC(CH ₃) ₂ trans 1,2
993 tf (c)	1004 tf			A''	r CH ₂ =	995 m	
	960 tf (0,75)		968 tf	'	r CH ₂ =	965 m	
922 m (c)				A''	{ w CH= et w CH ₂ = }	914 m	
883 m (c)	886 m (0,75)		897 m	A''		881 m (c)	
852 f	862 m I 843 f (0,55) II 826 ep		856 m	A'	{ v C-O-C-C }	827 f	
						807 f	
794 f				A''	w CH=		
654 f (c)	645 f		645 tf	A''	w CH=	645 f	

TABLEAU 10 - Analyse des spectres de vibration d'alcoxydiènes trans. (voir légende Tableau 9)

Raman liquide	Attribution
988 (0,75) } 942 (0,75) {	w CH
905 (0,75)	τ CH ₂ =
831 I (0,75) } 820 II (0,55) {	wCH ₂ =
809 (0,04)	ν C - O - C 
609	δ C = C - O

TABLEAU 11 - Analyse du spectre Raman de
CH₂ = CH - O - CH(CH₃)₂

Légende : voir Tableau 9.

INFRAROUGE		RAMAN liquide	Attribution
liquide	Solide		
$\text{CH}_3 \text{ CH} = \text{CH O C}_2\text{H}_5$ cis			
932 tf	933 tf	940 m (0,09)	$\vee_{\text{C-C}}$
917 tf		914 m	$w_{\text{CH=}}$
884 f	{ 898 f 890 ep	891 m (0,30)	$\vee_{\text{C-O-C-C}}$
803 f	818 m	803 tf	
724 m	744 m		$w_{\text{CH=}}$
644 f	642 m	652 m (0,44)	$\delta_{\text{C=C-O}}$
$\text{CH}_3 \text{ CH} = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ cis			
936 f	{ 941 f 933 tf	942 (0,34)	$\vee_{\text{C-C}}$
918 m	{ 924 tf 916 tf	917 (0,54)	$w_{\text{CH=}}$
843 f	{ 845 tf 801 tf	852 (0,15)	$\vee_{\text{C-O-C}} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$
724 i	729 m		$w_{\text{CH=}}$
635 m	633 m	643 (0,57)	$\delta_{\text{C=C-O}}$

TABLEAU 12 - Analyse des spectres de dérivés cis.
(Voir légende tableau 9).

COMPOSE	I_A	I_B	I_C	$\Delta V_{cm^{-1}}$	
				calc.	exp.
$CH_3CH = CH O C_2H_5$ t	a)	5,98	61,07	0,84	0,75
	b)	4,25	68,30	1,23	(777 cm^{-1})
$CH_2 = CH - CH = CH OCH_3$ t	a)	6,95	58,15	0,70	0,7
	b)	3,22	67,23	1,65	(884 cm^{-1})
$CH_2 = CH - CH = CH OC_2H_5$ t	a)	8,51	89,39	0,59	0,6
	b)	4,56	103,66	1,17	(883 cm^{-1})
$CH_2=CH-CH=CH OCH (CH_3)_2$ t	a)	23,27	76,34	0,16	0,3
	b)	15,43	105,08	0,31	(881 cm^{-1})

TABLEAU 13 - Calcul des écarts théoriques ΔV entre composantes de la branche Q des bandes de vibration-rotation de type C pour les conformations planes s-cis (a) et s-trans (b) de stéréoisomères de configuration trans t. Comparaison avec l'écart expérimental (mesuré sur les bandes dont la fréquence est précisée entre parenthèses). Les moments d'inertie I_A , I_B , I_C sont exprimés en $g.cm^2 \cdot 10^{-39}$.

COMPOSE	SOLVANT	$\Delta H = H_I - H_{II}$
$CH_2=CH \text{ O } CH(CH_3)_2$	liq. pur	- 0,7
$CH_3CH=CHOC_2H_5$ t	liq. pur	- 1
$CH_3CH=CHOCH(CH_3)_2$ t	liq. pur	- 0,5
$CH_2=CH-CH=CHOCH_3$ t	liq. pur	- 1,2
	CS_2	- 0,7
$CH_2=CH-CH=CH \text{ OC}_2H_5$ t	liq. pur	- 1,7
$CH_2=CH-CH=CHOCH(CH_3)_2$ t	CCl_4	- 0,6

TABLEAU 14 - Différences d'enthalpie en k.cal.mole⁻¹
 (± 0,3) entre les 2 isomères confor-
 mationnels de stéréoisomères de configuration
 trans t. Les mesures ont été réalisées
 sur la bande $\nu_{C=C}$ à 1600 - 1700 cm⁻¹.

2.4 - INFORMATIONS STRUCTURALES APORTEES PAR L'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE ETUDE THEORIQUE

Cette analyse expérimentale et théorique* des spectres U.V. tente de réunir des informations structurales supplémentaires. D'autre part nous nous sommes efforcés d'évaluer séparément les contributions théoriques associées à : un changement de configuration cis-trans, une variation de géométrie du squelette, une modification de conformation et une substitution de groupements méthyles.

Ce travail est précédé d'une analyse théorique des caractéristiques spectrales de l'éthylène, du butadiène et de leurs dérivés méthylés ; il était nécessaire en effet, d'une part, d'isoler les contributions de l'auxochrome OR en se référant à la série des butadiènes homologues ; d'autre part, de tester l'efficacité des méthodes théoriques en s'adressant à des composés de structure relativement simple et ayant déjà fait l'objet d'analyses par d'autres méthodes.

2.4.1 - Analyse des résultats expérimentaux

Les tableaux 15 et 16 rassemblent les résultats expérimentaux relatifs à des solutions dans un solvant inerte (n alcane, cyclohexane) ou à des composés en phase gazeuse.

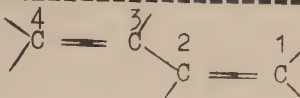
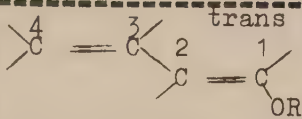
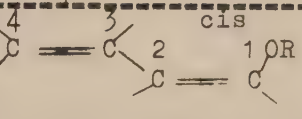
2.4.1.1 - Influence de l'oxygène

a - Alcoxy-1 diènes-1,3

La substitution d'un groupement OR sur le butadiène introduit un déplacement bathochrome $\Delta\lambda$ plus important en série cis qu'en série trans (fig.11) (115) (116). Ce cas s'ajoute aux exceptions (123) à la règle $\lambda(\text{trans}) > \lambda(\text{cis})$ initialement proposée (124).
.../...

*Soulignons que nous admettons une relation étroite entre la structure d'un composé dans l'état fondamental et l'évolution de la bande $V \leftarrow N$ de son spectre d'absorption électronique. En fait ceci suppose, conformément au principe de FRANCK-CONDON que les transitions électroniques s'effectuent verticalement à une vitesse suffisamment grande vis à vis des mouvements des noyaux pour qu'on puisse retenir la seule distribution spatiale des atomes de l'état fondamental dans la description du processus d'absorption. Les résultats théoriques ont été déterminés par Mmes V. BERTIN (114) et S. ODIOT du Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire - UNIVERSITE PARIS VI.

- 64 -

	Structure			ref.					
R	site des substitu- tions CH ₃	Configu- ration 3-4	λ_{nm}	$\epsilon_{10^{-4}}$	λ_{nm}	$\epsilon_{10^{-4}}$	λ_{nm}	$\epsilon_{10^{-4}}$	
CH ₃	-				234,5 (a)	2,9	243,2 (a)	2,4	
CH(CH ₃) ₂	-		217 (a) 218,5 (b) 209,4 (c)	2,10 2,30	117 118 119	237,7 (a) 228,5 (c) 235,5 (a) 236,5 (b) 226 (c)	2,0 2,4 2,2	245,7 (a) 235,5 (c) 244,4 (a) 245 (b) 233 (c)	2,0 2,1 2,3
CH ₂ CH ₃			223(trans) 214,8 (a) 219-226 (c) 210,5 (c)	2,60	117 120 119	243,5 (a)	2,6		
	1		(cis) (a) 210,5 (c)	2,20	119				
	2		222 (a)		120	242,9 (a) 234 (c)	2,1		
	3		223 (b) 215,5 (c)	2,60	118 119	240,6 (b) 240 * (a)	2,5 1,6	244,5 (b) 243,3* (a)	2,2 1,7
	4	trans	223(trans) 214,8 (a) 219-226 (c) 210,5 (a)	2,60 2,20	120 117 119	240,2 (b) 235,9 (b)	2,9 2,8	244,0 (b)	1,6
		cis							
	2,3		228 (b) 221 (c)	2,20	118	247 (a) 238,5 (c)	1,9		
	2,4	trans	228 (a) (b) 220 (c)	2,24	118 122	241,5 (a)	2,3		
	3,4	trans				239,8 (a)	1,4	242,5 (a)	1,6
	4,4		234 (b) 224 (c)	2,30	118 122	244,0 (a)	2,4		
	3,4,4		239 (a)	2,77	121	245,5 (a)	1,4	244,5 (a)	1,9
	2,3,4	trans	232,5 (b)	2,29	118	243 (a)	1,6	245,5 (a)	1,2

TABEAU 15 - Influence de la substitution de groupements CH₃ sur le butadiène et certains alcoxy-1 butadiènes-1,3 cis et trans. Les paramètres λ_{max} et ϵ_{max} caractérisent la bande diénique V $\leftarrow$ N. Les spectres ont été réalisés soit en solution, dans un alcane (a) ou dans le cyclohexane (b), soit à l'état gaz (c).

* Le substituant en 3 est C₂H₅.

Ethoxy-2 diènes-1,3	λ_M (nm)	$\epsilon_M \times 10^{-4}$ 1 l.mole ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$ (nm)
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / & & \diagdown \\ & \text{C} = & \text{C} & = & \text{C} \\ & / & \diagdown & & / \\ \text{H} & & \text{OEt} & & \text{H} \end{array}$	234,50	0,95	17,5
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} \\ & \diagdown & / & & \diagdown \\ & \text{C} = & \text{C} & = & \text{C} \\ & / & \diagdown & & / \\ \text{H} & & \text{OEt} & & \text{H} \end{array}$	231,50	0,87	9,5
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / & & \diagdown \\ & \text{C} = & \text{C} & = & \text{C} \\ & / & \diagdown & & / \\ \text{H} & & \text{OEt} & & \text{H} \end{array}$	230,0	1,30	10
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / & & \diagdown \\ & \text{C} = & \text{C} & = & \text{C} \\ & / & \diagdown & & / \\ \text{H} & & \text{OEt} & & \text{CH}_3 \end{array}$	245,50	0,87	22,5

TABLEAU 16 - Longueur d'onde d'absorption maximum λ_M , coefficient d'extinction moléculaire ϵ_M et $\Delta\lambda = \lambda(\text{alcoxy-2 diène-1,3}) - \lambda(\text{diène-1,3 homologue})$.

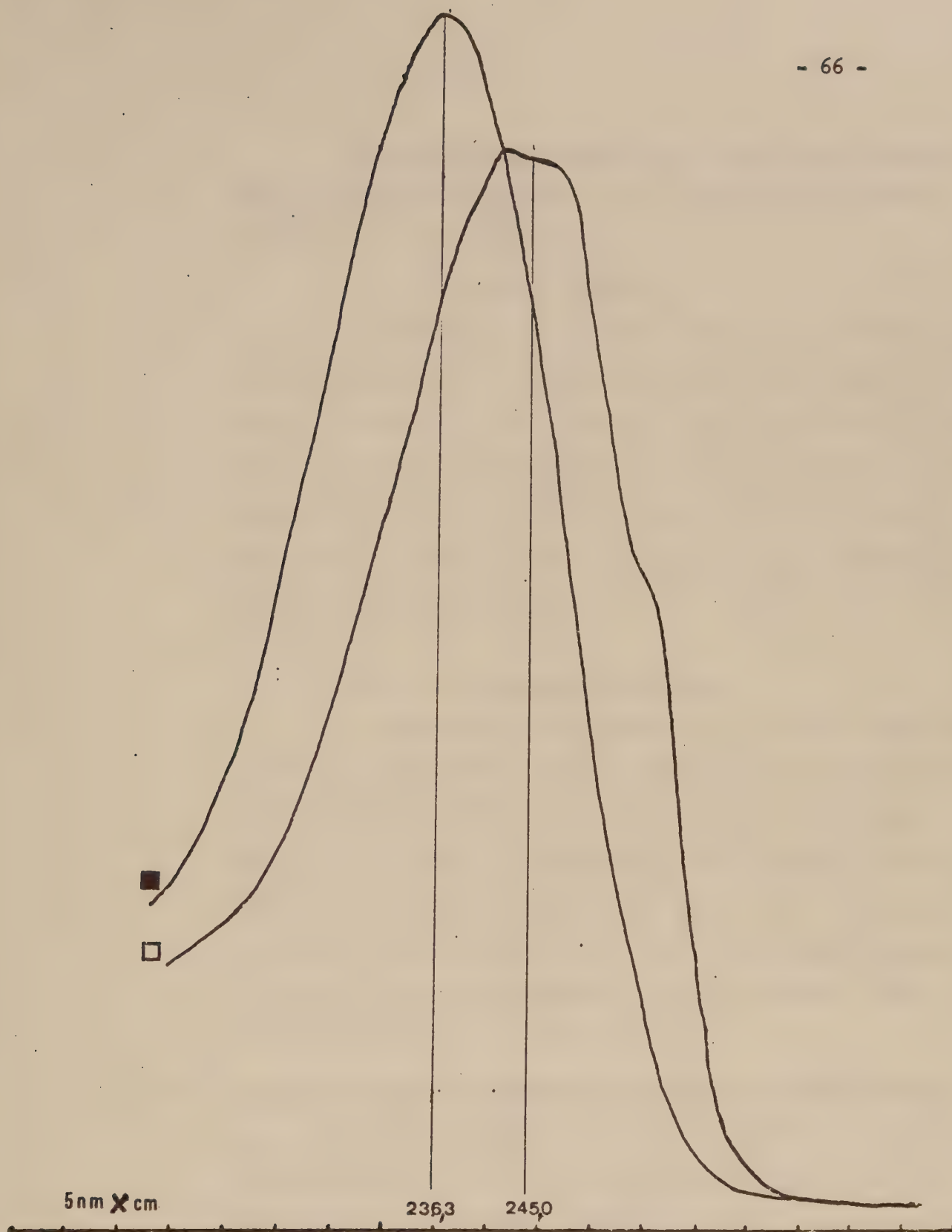


Figure 11 - Bande V←N des isomères de configuration cis $\square$ et trans $\blacksquare$ de l'éthoxy-1-butadiène-1,3. Les bandes des dérivés cis et de certains isomères trans présentent plusieurs composantes mal résolues. L'une des sources de ces structures peut être recherchée dans l'existence d'isomères de conformation au niveau de la liaison C-O. (cf. § 2.4.2.2 d).

L'écart $\Delta\lambda$ (cis) - $\Delta\lambda$ (trans) subsiste en s'atténuant dans les dérivés monométhylés : il s'inverse dans le composé triméthylé en 3,4,4 (Tableau 17).

b - Alcoxy-2 diènes-1,3
.....

Bien que les éthoxy-2 diènes-1,3 ne présentent pas une isomérisie cis trans fonction de la position du groupement OR nous reportons dans le tableau 16 les résultats expérimentaux relatifs à certains de ces composés. Notons que le $\Delta\lambda$ du dérivé non méthylé est voisin de celui de l'éthoxy-1 trans. Par contre les valeurs de ϵ_M présentent une forte diminution par rapport aux éthoxy-1; Cette diminution pouvant être due à une déformation par rapport au modèle S-trans plan de la chaîne butadiénique. La valeur de $\Delta\lambda$ du cis méthyl-1 éthoxy-2 diène-1,3 est supérieure à celles des autres éthoxy-2.

2.4.1.2 - Influence des méthyles

L'introduction d'un méthyle sur la chaîne butadiénique provoque un effet bathochrome qui dépend du site de substitution ; cet effet augmente grosso modo avec le nombre de méthyles. Un phénomène analogue se manifeste dans certains éthoxydiènes trans-1,2, par contre les déplacements sont faibles et parfois hypsochromes en série cis (Tableau 25) et en série éthoxy-2. Si des lois d'additivité des effets de substituants, analogues à celles qui sont discutées dans le cas des butadiènes méthylés (125) sont à priori envisageables pour une structure trans, il est évident qu'elles échouent en série cis.

2.4.2 - Analyse théorique et comparaison aux résultats expérimentaux

L'étude envisagée porte essentiellement sur la bande $V \leftarrow N$ typique des oléfines. Son succès dépend en fait de l'existence d'une méthode de calcul appropriée à la description des perturbations relativement faibles provoquées par un changement

.../...

Substituant OR	OCH ₃	O CH ₂ CH ₃										OCH (CH ₃) ₂	
Sites de substitution de CH ₃		-	1	2	3	4		2,3	2,4	4,4	3,4,4	2,3,4	
Configuration 3-4						trans	cis		trans			trans	
$\Delta\lambda_{nm}$ trans 1-2	16,5	18	23,5*	20,4	18,1	17,2	12,9*	19	13,5	10,0	6,5	10,5	19,7
$\Delta\lambda_{nm}$ cis 1-2	26,2	26,4			22	21,0					5,5	13,0	27,7

TABLEAU 17 - Influence d'un substituant OR sur la position de la bande diénique $V \leftarrow N$ dans des structures cis et trans ; $\Delta\lambda = \lambda(\text{alcoxy-1 diène-1,3}) - \lambda(\text{diène-1,3 homologue})$.
* $\Delta\lambda$ est évalué par rapport au milieu des maxima observés dans le méthylbutadiène cis.

de configuration ou une substitution de groupements CH_3 . Nous avons adopté la méthode champ auto-cohérent CNDO/2, qui tient compte de tous les électrons de valence (12,13) dans la version qu'en donnent DEL BENE et JAFFE (12). Cette méthode, dont nous avons conservé les paramètres initiaux, est adaptée à l'étude des transitions électroniques et introduit une interaction de configuration des 30 premières orbitales monoexcitées. L'éthylène, le butadiène et leurs dérivés méthylés ayant fait l'objet de nombreuses études (cf. références 127 à 135) nous servent de critère de comparaison des méthodes de calcul, en même temps que de séries de référence.

2.4.2.1 - Séries de l'éthylène et du butadiène

Dans les tableaux 18 et 19 sont rassemblés les paramètres U.V. des premières transitions électroniques calculés à partir des modèles décrits en appendice. Nous mentionnons la nature des transitions et l'importance des mélanges σ - π dans l'état excité π^* .

a - Nature et ordre des transitions

Les calculs effectués font ressortir la primauté des orbitales atomiques 2 pz des carbones dans la première transition $\pi^* \leftarrow \pi$. Les pourcentages relatifs des différentes configurations ainsi déterminées autorisent le maintien des termes $\pi^* \leftarrow \pi$ ou $\sigma^* \leftarrow \sigma$ pour désigner les transitions. La substitution par des groupements méthyles diminue l'interaction σ - π du premier état excité, tout au moins dans le cadre limité de l'interaction de configuration (IC) que nous utilisons.

La première transition prévue est toujours de type $\pi^* \leftarrow \pi$, en accord avec les conclusions de DUNNING et Mac KOY (130) fondées sur une méthode non empirique. Les épaulements bathochromes, rencontrés dans les oléfines, seraient alors attribuables, selon MERER et MULLIKEN (135), à des transitions RYDBERG,

.../...

* Les pourcentages de participation des CH_3 étant les mêmes qu'en série éthylénique, ils ne sont pas répétés ici.

Nombre de CH_3	Position 2 sur 1 	λ_{nm}		Intensités		Type de transition	Contributions en % de		
		calc.	obs.	f calc.	$\Sigma 10^{-4}$		C = C	C - H	CH_3
0	-	192,2	170	0,182	1,7	$\pi^* \leftarrow \pi$	95	5	0
		159,3		0		$\pi^* \leftarrow \sigma$			
		150,4		0		$\sigma^* \leftarrow \pi$			
		92,1		0,144		$\sigma^* \leftarrow \sigma$			
1		193,9	173	0,212	1,5	$\pi^* \leftarrow \pi$	97,56	2,4	0,04
		163,9		0		$\pi^* \leftarrow \sigma$			
		156,5		0		$\sigma^* \leftarrow \pi$			
		100,3		0,228		$\sigma^* \leftarrow \sigma$			
2	trans	203,4	178	0,216	1,3	$\pi^* \leftarrow \pi$	97,46	2,5	0,04
	1,2								
	cis	198,5		0,217		$\pi^* \leftarrow \pi$			
3	1,1	202,3	188	0,204	1,1	$\pi^* \leftarrow \pi$	98,24	1,74	0,02
3	1,1,2	207,7	177	0,221	1,1	$\pi^* \leftarrow \pi$	98,78	1,24	0,03
4	1,1,2,2	211,5	187	0,239	1,6	$\pi^* \leftarrow \pi$	99,41	0,54	0,04

TABLEAU 18 - Transitions électroniques théoriques et expérimentales de l'éthylène et de ses dérivés méthylés. Les résultats expérimentaux ont été obtenus en phase gazeuse (119).

Nombre de CH_3	Position sur $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 4 3 2 1	λ_{nm} calc.	f calc.	Type de transition	Contributions* de C-H en %
0	-	224,5	0,455	$\pi^* \leftarrow \pi$	1,28
		180,9	0	$\pi^* \leftarrow \pi$	
		171,5	0	$\pi^* \leftarrow \sigma$	
		153,7	0	$\pi^* \leftarrow \pi$	
		130,3	0,055	$\pi^* \leftarrow \pi$	
		96,6	0,346	$\sigma^* \leftarrow \sigma$	
1	trans	232,9	0,459	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,90
	cis	231,6	0,459	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,60
	2	228,4	0,443	$\pi^* \leftarrow \pi$	1,09
2	1,1	238,5	0,487	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,09
	1,2	237,0	0,451	$\pi^* \leftarrow \pi$	0
	1,3	233,4	0,469	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,87
	1,4	234,9	0,514	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,22
	2,3	228,8	0,489	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,32
3	1,1,2	242,3	0,469	$\pi^* \leftarrow \pi$	0
	1,1,3	238,5	0,468	$\pi^* \leftarrow \pi$	0,08

TABLEAU 19 - Transitions électroniques théoriques du butadiène et de ses dérivés méthylés. Les valeurs expérimentales correspondantes sont données dans le tableau 15 à l'exception de celles de l'hexadiène-1,3 : $\lambda = 226,5 \text{ nm}$ $\epsilon_{10^{-4}} = 2,4$ (b) et du diméthyl-2,4 pentadiène-1,3 $\lambda = 230,5 \text{ nm}$ $\epsilon_{10^{-4}} = 0,99$ (b) $\lambda = 220,5$ (c) (118).

*Les pourcentages de participation des CH_3 étant les mêmes qu'en série éthylénique ils ne sont pas répétés ici.

que nous ne pouvons pas décrire en raison de la base minimale d'orbitales atomiques utilisées. Il faut signaler cependant que les méthodes CNDO/1, CNDO/2 et INDO avec ou sans IC (131) (134) prévoient toujours une première transition $\pi \leftarrow \sigma^*$ rendue responsable des épaulements expérimentaux.

La seconde transition permise est de type $\sigma \leftarrow \sigma^*$. Elle est éloignée de la première d'environ 100 nm ($\simeq 6$ eV). Nous ne disposons pas d'informations expérimentales suffisantes pour justifier ce résultat. Signalons cependant qu'une bande intense, distante d'environ 85 nm de la bande $V \leftarrow N$, est observée par SANDORFY (136) sur le spectre UV lointain du butadiène.

b - Influence des substitutions méthylées

Nous nous intéresserons désormais à la bande $\pi \leftarrow \pi^*$ ($V \leftarrow N$) polarisée suivant la direction principale de la molécule et seule étudiée expérimentalement (refs. 119, 137, 138). En série éthylénique, cette bande se situe entre $\lambda = 170$ nm et $\lambda = 195$ nm, $\epsilon_M \simeq 10000$; en série diénique λ varie entre 210 et 230 nm et $\epsilon_M \simeq 25000$.

Nos résultats sont confrontés dans le tableau 20 aux valeurs obtenues par deux méthodes semi-empiriques.

- Une méthode champ auto-cohérent dans l'approximation PPP raffinée par un calcul d'interaction de configuration incluant les biexcitées ; dans cette méthode, le méthyle est décrit par un modèle inductif et les interactions lointaines sont renforcées par l'introduction des intégrales P_{pq}^c entre atomes non liés chimiquement (128).
- Une méthode du type CNDO/1 avec modifications des paramètres initiaux (139).

.../...

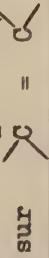
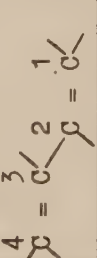
substitution de CH ₃ sur 	nombre position	1				2				3				4																							
		1-2 trans				1-2 cis				1,1,2				1,1,2,2																							
Δλ selon (129) CNDO/1 sans I.C.		9,1				17,7				14,0				22,7				28,3																			
Δλ selon (128) (P.P.P. avec I.C.)		6,0				11,5				12,8				17,4				22,4																			
Δλ CNDO/2 - Del Bene Jaffé (présent travail)		1,7				11,2				6,3				10,1				15,5				19,3															
Δλ expérimentaux (vapeur)		3				8				4				18				7				17															
substitution de CH ₃ sur 	nombre position	1				2				3				4																							
		1-2 trans				1-2 cis				1,1,2				1,1,2,2																							
Δλ selon (128) (P.P.P. avec I.C.)		6,8				6,8				11,8				12,7				9,9				10,9				4,1				-							
Δλ présent travail		8,4				7,1				3,9				14,0				12,5				8,9				10,4				4,3				14,0			
Δλ expérimentaux	vapeur solution	5,4				1,1				6,1				14,6				10,6				11,6				11,1											
		5,0				4,5				5,0				16,0				10,0				8,5				10,0				12,5							

TABLEAU 20 - Comparaison des résultats théoriques obtenus par différentes méthodes, en série éthylénique et butadiénique. $\Delta\lambda = \lambda$ dérivé méthylé - λ éthylène ou butadiène-1,3. Les valeurs expérimentales sont extraites des tableaux 15 et 18 et des références (118) (126).

Influence de la configuration

Le modèle inductif du méthyle (128) ne permet évidemment pas de différencier les isomères géométriques. Malgré l'introduction explicite du CH_3 , la seconde méthode (139) n'y parvient pas non plus. Par contre, la version CNDO/2 - DEL BENE - JAFFE indique, en accord avec l'expérience (119), un déplacement de la transition $\pi^* \leftarrow \pi$ sous l'influence d'une transformation cis-trans. L'écart théorique $\lambda(\text{trans}) - \lambda(\text{cis}) = 5 \text{ nm}$ est voisin de la valeur mesurée dans le cas du diméthyléthylène ($\Delta\lambda = 4 \text{ nm}$) et d'autres dérivés alkylés (119). En série diénique, la comparaison avec l'expérience reste plus difficile, en raison de la forme complexe des bandes cis et trans du pentadiène-1,3 (120).

Influence du nombre de méthyles

Nos résultats traduisent bien l'évolution de la bande $V \leftarrow N$ avec le nombre des méthyles dans les deux séries. Ils respectent une certaine additivité des effets de substituants fréquemment discutée en série diénique (125). Cependant la précision expérimentale reste insuffisante (mesures réalisées dans des conditions non identiques, comportements différents en phase gazeuse) pour autoriser une discussion de l'allure spectrale en fonction des sites de substitution de CH_3 .

2.4.2.2 - Etude des stéréoisomères alcoxydiéniques

Ayant souligné l'aptitude de la méthode choisie à décrire des perturbations faibles, et disposant d'une série diénique de référence, nous tentons maintenant de préciser l'importance relative des modifications électroniques et structurales susceptibles d'accompagner un changement de configuration cis-trans en série alcoxydiénique. Nous envisageons ainsi les influences sur la bande $\pi^* \leftarrow \pi$ ($V \leftarrow N$), de paramètres angulaires tels que C-O-R et C-C-O, des substitutions méthylées et de modifications conformationnelles mettant en jeu soit la liaison C-C centrale soit l'orientation des paires libres de l'oxygène.

.../...

La nature du substituant R semble avoir peu d'influence sur les valeurs relatives de λ (Tableau 15). D'autre part, nous avons montré théoriquement que le remplacement de OC_2H_5 par OH en série trans ou cis ne produit qu'un faible effet hypsochrome si R est dans le plan diénique (140) ; de même, pour R hors du plan, on calcule $\lambda(\text{trans}) = 233,90 \text{ nm}$, $f = 0,503$ si $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\lambda(\text{trans}) = 234,1 \text{ nm}$, $f = 0,491$ si $\text{R} = \text{H}$, et pour une structure plane s-trans (b) $\lambda(\text{cis}) = 242,9 \text{ nm}$ $f = 0,438$ si $\text{R} = \text{H}$; $\lambda(\text{cis}) = 243,1 \text{ nm}$, $f = 0,476$ si $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$. Nous admettons donc qu'un calcul portant sur OH ne modifie pas les valeurs relatives* des résultats par rapport au cas OC_2H_5 , et adoptons le modèle $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{OH}$ qui présente l'avantage d'alléger les calculs.

a - Angles C-O-H et C-C-O

Les tableaux 21 et 22 permettent de préciser l'influence d'une variation de la grandeur des angles C-O-H et C-C-O sur les bandes $\pi^* \rightarrow \pi$ des isomères cis et trans. Quelle que soit la conformation, les paramètres UV se révèlent peu sensibles aux valeurs de l'angle C-O-H donc de l'hybridation de l'atome d'oxygène (tableau 21). Une variation de l'angle C-C-O introduit par contre des perturbations plus importantes (tableau 22). Ce phénomène est susceptible de justifier une partie des écarts $\lambda(\text{cis}) - \lambda(\text{trans})$. Toutefois, pour rendre compte des valeurs expérimentales par cette seule contribution, il semble nécessaire de faire appel à des différences angulaires déraisonnables, entre les isomères cis et trans. Une valeur commune de 120° est adoptée dans la suite des calculs.

b - Changement de configuration

Toutes choses égales par ailleurs, la méthode utilisée traduit dans le cas d'une conformation plane b un léger déplacement bathochrome de $\lambda(\text{cis})$ par rapport à $\lambda(\text{trans})$. Bien que cette variation s'effectue dans le sens observé, elle ne suffit cependant pas à rendre compte de l'écart expérimental (tableau 21).

.../...

* Nous ne nous attachons pas à reproduire les valeurs absolues des paramètres U.V. ; celles-ci devraient d'ailleurs être comparées aux résultats obtenus à l'état gaz et non en solution.

Conformation autour de C-O	Plan s-trans : b				Plan s-cis : a				Hors plan : c
Configuration	trans		cis		trans		cis		trans
Paramètres U.V.	λ	f	λ	f	λ	f	λ	f	f
Angle	110°	242,3	0,478	243,0	0,435	243,4	0,463	243,6	0,436
	120°	242,0	0,484	242,9	0,438	243,4	0,465	243,4	0,439
C-O-H	130°	241,7	0,494	242,8	0,444	243,5	0,468	243,3	0,443
	140°			242,6	0,452			237,8	0,489

TABLEAU 21 - Influence de la grandeur de l'angle C-O-H sur les paramètres U.V. des composés $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{H})$ cis et trans.

La comparaison est réalisée pour 3 conformations différentes du système C-OH ;
 λ longueur d'onde d'absorption de la bande principale $\text{V} \leftarrow \text{N}$ (en nm) ;
 f force d'oscillateur correspondante.

Conformation C-O	Plan s-trans : b		Hors plan : c	
Configuration	cis		trans	
Paramètres U.V.	λ_{nm}	f	λ_{nm}	f
Angle	110°	246,4	0,410	236,8
	120°	242,9	0,438	235,1
C-C-O	130°	240,1	0,467	235,1

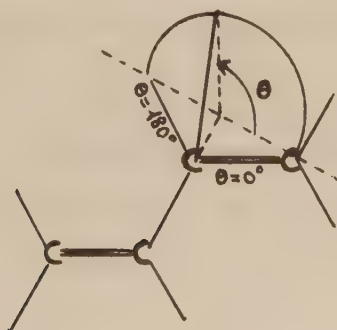
TABLEAU 22 - Influence de la grandeur de l'angle C-C-O sur les paramètres U.V. de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}(\text{H})$ cis ou trans. Les calculs sont réalisés pour 2 conformations différentes du système C-OH.

c - Conformation autour de la liaison C-C centrale

Nous avons adopté jusqu'ici une conformation *s-trans* de la chaîne diénique. En effet, les résultats R.M.N. (§ 221) relatifs aux alcoxydiènes non substitués permettent d'exclure une conformation *s-cis* (99), d'autre part, la similitude des valeurs $J_{H-C-C-H}$ observées dans les isomères *cis* et *trans* semble éliminer l'hypothèse d'une différence notable de planéité entre ces deux configurations (99). Cependant les substitutions étant susceptibles de modifier la conformation, nous avons aussi calculé les paramètres relatifs à une conformation *s-cis* du squelette ; les longueurs d'onde théoriques sont alors supérieures à 255 nm et la force d'oscillateur réduite d'un facteur 2. Ces résultats excluent une structure *s-cis* dans l'ensemble des composés étudiés ; nous verrons cependant que les groupements CH_3 (§2422e) et OEt en 2 (§2422c) sont susceptibles de créer des déformations par rapport au modèle *s-trans* plan. Dans cet ordre d'idées, nous avons représenté dans le tableau 23 les longueurs d'onde théoriques et les forces d'oscillateur de l'éthoxy-2-butadiène-1,3 pour différentes valeurs de l'angle de torsion Θ au niveau de la liaison centrale C_2-C_3 . De faibles déformations par rapport au modèle *s-trans* plan ($\Theta = 0^\circ$) entraînent une diminution de λ et de f .

Angle Θ	0° (<i>s-trans</i>)	30°	60°	90°	120°	150°	180° (<i>s-cis</i>)
λ_{nm}	235,9	233,6	225,5	213,2	227,4	246,7	255,9
f	0,407	0,335	0,228	0,016	0,171	0,169	0,164

TABLEAU 23 - Influence de la grandeur de l'angle de torsion Θ sur les paramètres U.V. de l'éthoxy-2 butadiène-1,3.



.../...

d - Orientation des paires libres de l'oxygène
.....

L'isomérisie conformationnelle autour de la liaison C-O doit se répercuter sur le spectre U.V. puisqu'elle implique une variation d'orientation des paires libres de l'oxygène et par conséquent une perturbation des effets mésomères. Nous avons donc examiné systématiquement l'influence d'une rotation de R=H autour de C-O (tableau 24).

Un déplacement hypsochrome atteignant 6 à 9 nm accompagne le passage d'une structure plane à une structure non plane ; d'autre part, la théorie différencie les deux conformations planes : la forme $\alpha = 180^\circ$ subissant un effet bathochrome par rapport à la forme $\alpha = 0^\circ$.

e - Substitutions méthylées
.....

La substitution d'un ou plusieurs méthyles produit, en accord avec les résultats obtenus en série trans, une variation bathochrome $\Delta\lambda(\text{CH}_3)$ de la longueur d'onde d'absorption théorique $V \leftarrow N$ (tableau 25). En moyenne, les écarts $\Delta\lambda(\text{CH}_3)$ augmentent avec le nombre de méthyles ; cependant ils sont nettement influencés par un changement du site de substitution ; un méthyle en position 3 par exemple produit un effet plus faible qu'en 1 ou 2, ce qui est corroboré expérimentalement dans les dérivés trans. L'influence théorique des méthyles dépend aussi de la conformation au niveau de la liaison C-O ; ainsi, dans les composés trans-1,2 les déplacements bathochromes $\Delta\lambda(\text{CH}_3)$ sont plus importants pour un système non plan que pour une conformation plane s-trans (tableau 25). En série cis, l'effet théorique d'un méthyle se révèle plus faible qu'en série trans ce que confirme l'expérience. Cependant, en présence de plusieurs méthyles les variations expérimentales, relatives aux structures cis-1,2, restent faibles ou même hypsochromes ; de même les écarts mesurés dans plusieurs dérivés trans-1,2 polyméthylés sont, quelle que soit la conformation autour de C-O, inférieurs aux valeurs théoriques. Ces

.../...

Angle α Configu- ration	0°		30°		60°		90°		120°		150°		180°			
trans	λ_{nm}		242,0		240,7		237,1		234,1		237,9		242,1		243,4	
	f		0,484		0,484		0,482		0,473		0,473		0,466		0,465	
cis	λ_{nm}		242,9		242,2		237,0		239,9		239,9		243,4		243,4	
	f		0,438		0,446		0,459		0,419		0,419		0,420		0,440	

TABLEAU 24 - Influence d'une rotation autour de C-O sur les paramètres U.V. de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHO}(\text{H})$ trans et cis.
L'angle α est mesuré à partir de la position s-trans sur le cercle décrit par H dans sa révolution autour de C-O. Les angles C-OH et C-C-O sont égaux à 120°.

	1	2	3	4	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4	4-4	3-4-4	2-3-4
Val. exp.	7,0	6,4	4,1	3,7	-0,6			10,5	5,0	6,2	7,0	9,0	6,5
s trans	5,3	5,4	1,3	3,7	5,3	8	9,6	5,4	7,1	11,4	9,3	12,2	
.....													
Val. théo. s cis	6,4			2,5									
.....													
non plan	7,4	5,2	2,9	7,1	6,6	11,0	14,1	6,3	11,2	9,8	14,8	15,4	
Val. exp.			-0,4	-0,4						-4,6		0,1	1,1
Cis 1-2													
Val. théo. s trans	1,6	3,6	-0,3	4,4	2,4	3,5	10,6	1,7	10,4	7,8	7,7	12,4	

TABLEAU 25 - Variations théoriques et expérimentales $\Delta\lambda^{\text{CH}_3}$ de la longueur d'onde
 $\text{V} \leftarrow \text{N}$ provoquées par la substitution de groupements CH_3 sur les
 alcoxybutadiènes cis et trans.

phénomènes résultent probablement de légères déformations (plus importantes en série cis) impliquant la liaison C-C centrale). Cette interprétation est étayée par l'observation d'une diminution des intensités ϵ_M qui n'est pas traduite théoriquement dans l'hypothèse d'un squelette plan.

f - Angles au niveau de la liaison C-C centrale
.....

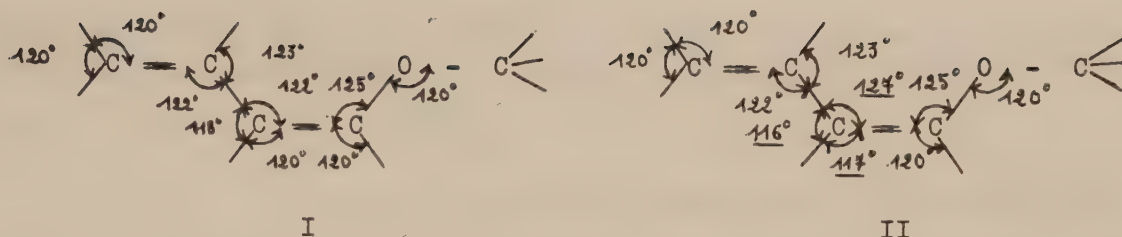
L'introduction d'un substituant sur la chaîne butadiénique doit modifier la valeur des paramètres géométriques initiaux du butadiène et en particulier des angles au niveau de la liaison C-C centrale (91,95) les conformations de la chaîne butadiénique (s-trans) et autour de la liaison =C-O restant inchangées. Nous représentons dans le tableau 26 l'influence de telles modifications sur les paramètres U.V. d'un isomère de configuration cis. Ceux-ci semblent notablement varier en fonction des angles choisis sur les différents schémas. La variation de la longueur d'onde d'absorption $V \leftarrow N$ est moindre et de sens opposé pour une conformation hors plan autour de la liaison C-O.

Néanmoins, étant donné que le choix des angles modifiés et la valeur de cette modification ne peuvent être qu'arbitraires, il est difficile de donner une signification à ces résultats.

Conformation autour de la liaison C-O	I		II	
	s-trans (b)	hors plan (c)	s-trans (b)	hors plan (c)
λ_{nm}	239,3	236,9	245,1	235,9
f	0,852	0,856	0,956	0,982

TABLEAU 26 - Influence d'une modification des angles au niveau de la liaison C-C centrale sur les paramètres U.V. du cis-alcoxy-1 butadiène-1,3.

.../...



$$\text{C-H} = 1,06$$

$$\text{C=C} = 1,35$$

$$\text{C-C} = 1,46$$

$$\text{=C-O} = 1,33$$

$$\text{O-C} = 1,45$$

Longueurs des
liaisons en Å

Les nouvelles valeurs des
angles sont soulignées

CONCLUSION

Nous avons montré que la version DEL BENE-JAFFE de la méthode CNDO/2 traduit convenablement l'allure spectrale de l'éthylène, du butadiène et de leurs dérivés méthylés ; cette méthode est bien appropriée à la description de perturbations faibles apportées dans ces séries par les substitutions de CH_3 ou un changement de configuration. Nous l'avons donc appliquée à l'étude d'alcoxydiènes-1,3 afin de préciser notamment l'influence de la stéréoisomérisie sur les paramètres U.V. L'expérience montre que, dans les dérivés peu ou pas méthylés, un changement de configuration introduit un déplacement bathochrome de la transition $\text{V} \leftarrow \text{N}$ dans le sens trans $\longrightarrow$ cis. Dans certaines conditions, la théorie rend compte d'un déplacement de direction convenable ; cependant, quelle que soit la méthode utilisée (approximation PARISER-PARR-POPLE ou considération de tous les électrons de valence : CNDO), l'écart théorique reste insuffisant. Il semble que le seul changement de géométrie cis-trans ne suffise pas, toutes choses égales par ailleurs, à rendre compte des effets expérimentaux.

Nous avons ensuite examiné systématiquement l'influence de différents facteurs sur le spectre U.V. :

Une variation de la grandeur des angles C-O-R et surtout C=C-O introduit des déplacements de la longueur d'onde d'absorption $\text{V} \leftarrow \text{N}$,

.../...

qui peuvent contribuer à la différenciation des stéréoisomères ; cependant cette contribution ne semble pas parvenir à justifier, à elle seule, les écarts $\lambda(\text{cis}) - \lambda(\text{trans})$.

L'analyse théorique des spectres U.V. exclut dans tous les cas une conformation s-cis au niveau de la liaison C-C centrale. En effet, cette structure est caractérisée par une longueur d'onde élevée par rapport aux valeurs expérimentales.

Les calculs rendent compte de déplacements bathochromes et d'un ordre de grandeur le plus souvent convenable, provoqués par la substitution de groupements CH_3 sur les dérivés trans. Ces variations sont spécifiques du nombre et de la position des méthyles. En série cis par contre, les écarts expérimentaux $\Delta\lambda(\text{CH}_3)$ sont faibles (ou même de signes contraires) par rapport aux effets théoriques. Il est probable que la présence des méthyles provoque dans certains cas (cf. CH_3 en 3,4 ; 3,4,4 ; 2, 3, 4 notamment) une perte de planéité au niveau de la liaison C-C centrale et que ce phénomène est accentué en série cis. L'influence d'une modification des angles au niveau de la liaison C-C centrale sur les paramètres U.V. est examinée mais étant donné l'arbitraire de telles modifications, nous ne pouvons donner une signification aux résultats obtenus.

Les longueurs d'onde calculées se révèlent sensibles à l'orientation des paires libres de l'oxygène. Un effet hypsochrome de 6 à 9 nm accompagne le passage d'une forme $=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ plane à une structure dans laquelle R est hors du plan diénique. Cet écart, qui est de l'ordre de grandeur de la différence expérimentale $\lambda(\text{cis}) - \lambda(\text{trans})$, incite a priori à attribuer une structure plane à l'isomère cis et une structure non plane à l'isomère trans.

Des études complémentaires sont poursuivies en recourant à des structures éthyléniques plus simples (ex. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHOCH}_3$ pour lequel $\lambda_{\text{cis}} = 193,6 \text{ nm} > \lambda_{\text{trans}} = 185,8 \text{ nm}$).

2.5 - INFORMATIONS STRUCTURALES APPORTEES PAR LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Dans les paragraphes précédents nous avons appliqué la R.M.N. à l'élucidation des configurations. Dans ce chapitre l'analyse des résultats expérimentaux et théoriques tente d'apporter des informations structurales supplémentaires.

2.5.1 - Analyse des résultats expérimentaux

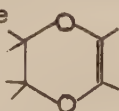
2.5.1.1 - Déplacements chimiques

L'introduction d'un groupement OR sur la chaîne butadiénique entraîne des différences notables entre les incréments de déplacements chimiques des isomères cis et trans (tableau 8). Si les conformations autour de la liaison C-O étaient identiques pour les isomères cis et trans les écarts $\Delta\delta_1$ et $\Delta\delta_2$ (tableau 8) mesurés par rapport au butadiène seraient voisins. La différence élevée observée ($0,5 \cdot 10^{-6}$) suggère donc des conformations non identiques pour les deux isomères.

Nous avons calculé les déplacements chimiques des protons 2 des isomères cis et trans de l'éthoxy-1 diène-1,3 en utilisant les incréments d'additivité de MATTER et PASCUAL (102) nous obtenons :

pour l'isomère cis	pour l'isomère trans
δ_2 calculé = $5,06 \cdot 10^{-6}$	δ_2 calculé = $5,20 \cdot 10^{-6}$
δ_2 observé = $4,95 \cdot 10^{-6}$	δ_2 observé = $5,42 \cdot 10^{-6}$

Les déplacements chimiques expérimentaux du proton 2 de l'isomère cis sont déplacés vers les champs forts par rapport à ceux calculés. Cet effet est de même sens que celui observé pour le dioxo-1,4 cyclohexène (102 et ref), dont le modèle moléculaire



$$\begin{aligned} \delta & \text{ calculé} = 5,26 \cdot 10^{-6} \\ \delta & \text{ observé} = 4,01 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

montre que pour la conformation demi-chaise vraisemblablement la plus probable, une des paires libres de chaque oxygène est presque exactement parallèle avec les orbitales 2pz de la double liaison.

.../...

Les protons 4 et 4' suffisamment éloignés du groupement OR doivent refléter principalement les effets électroniques de celui-ci. Les incréments négatifs (tableau 8) indiquent un excès de charge sensiblement identique en 4 et 4' pour les deux isomères. Ceci est conforme aux résultats théoriques (tableau 29).

D'autre part, la comparaison des déplacements chimiques calculés par additivité et observés conduit aux conclusions suivantes (tableau 7).

Dans tous les cas, les δ_4 et $\delta_{4'}$ expérimentaux sont supérieures aux δ correspondants calculés, ce qui peut être l'indice d'une diminution de conjugaison par rapport aux éthoxy-1 butadiènes-1,3 cis et trans de départ.

La présence simultanée de deux substituants en 2 et 4 et surtout en 1 et 3 (cas des isomères cis) III_c, IV_c, XIX_c, XX_c, XXI_c, introduit des écarts notables entre les δ expérimentaux et calculés : dans ces composés J_{1,-4} diminue. La perte de planéité du système diénique peut en être responsable. Les écarts deviennent considérables ($\simeq 0,5 \cdot 10^{-6}$) pour les composés polyméthylés (XIX et XX) qui ne sont probablement pas plan (cf. § UV).

2.5.1.2 - Constantes de couplage

a) Couplages à travers l'oxygène

Bien que mal résolus des couplages dont l'existence a été vérifiée par découplage entre les protons O-C-H et les protons méthyléniques 1 et 2 sont observés dans les isomères trans ; ces couplages sont très affaiblis pour les isomères cis.

Un effet analogue est observé pour les isomères cis et trans des méthoxy-1 butène-1 yne-3 (142) (143) et des éthers d'énols β substitués (145).

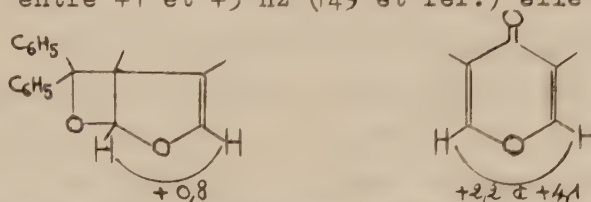
.../...

Dans les anisoles et thioanisoles orthosubstitués, le couplage du CH_3 avec le proton ortho du noyau croît avec la taille du substituant (146) (147), cet accroissement est attribué à une disposition du groupement O Me ou S Me anti par rapport au substituant ortho.

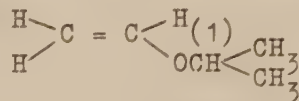
L'observation de tels couplages dans ces différents composés est imputée à l'arrangement W des liaisons entre les noyaux intervenant ($\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$).

Cet indice serait en faveur d'une conformation privilégiée s-cis dans le cas des isomères trans des alcoxy-1 diènes-1,3.

Cette interprétation est néanmoins critiquable. En effet une telle configuration W ou M serait dominée par un mécanisme π , et la valeur de telles constantes de couplage est alors comprise entre +1 et +3 Hz (149 et ref.) elle diminuerait rapidement



avec la perte de planéité du système (148). Des valeurs négatives de constantes de couplage ($< 0,5$ Hz) ont été observées (149 et ref.) pour des géométries non planes, principalement lorsque l'atome central du motif W est dans un état d'hybridation trigonal et le mécanisme proposé est basé sur l'interaction $\pi-\pi$. DIEZ et RICO (94) déterminent pour l'isomère trans du méthoxy-1 butadiène-1,3 $J_{\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}(1)} = -0,34$ Hz, la faible valeur négative obtenue n'exclut pas alors la participation d'une forme hors plan. Ceci est corroboré par les résultats (144) relatifs au composé $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}(1)$ pour lequel le couplage



$|J_{\text{H}(1)-\text{O}-\text{CH}}| = 0,46$ Hz alors que l'absorption infra-rouge indique une conformation non plane prédominante.

b) Couplages entre protons géminés (4 et 4') : J_{gem}

Ces constantes de couplages sont positives et supérieures à celle déterminée pour le butadiène (74)

$J_{gem} = + 1,7$ Hz. Les valeurs J_{gem} des isomères cis sont les plus élevées (tableau 7). Ceci peut s'expliquer, toutes choses étant égales par ailleurs, par un transfert électro-
nique des orbitales de l'oxygène vers celles du CH_2 .

c) Couplages entre protons voisins 3J

Les couplages J_{1-2} qui sont positifs diminuent régulièrement en fonction de l'électronégativité des substituants (tableau 7). Nous avons tenté de dégager des lois d'additivité de ces couplages (§ 212). A géométrie fixe, les valeurs calculées et expérimentales devraient être voisines ; ceci est le cas des couplages J_{1-2} trans, mais les valeurs des couplages J_{1-2} cis calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales.

Les incréments du OEt ayant été calculés à partir de l'éthylène et de l'éthyl vinyl éther, ceci suggère que la conformation autour de la liaison C-O des isomères trans est voisine de celle de l'éthyl vinyl éther, elle serait perturbée pour les isomères cis. L'orientation des substituants et en conséquence des paires libres de l'oxygène pourra être déterminante ; en effet le parallélisme d'une paire libre d'un oxygène en α d'un motif $-CH=CH-$ avec une des liaisons carbone-hydrogène, de celui-ci est responsable d'un accroissement du couplage 3J entre les protons du motif (150) (151) (156).

Nous remarquons que les couplages J_{3-4} et $J_{3-4'}$ des isomères cis sont supérieurs à ceux des isomères trans, les couplages J_{2-3} étant pratiquement constants entre les deux séries. D'autre part, la substitution en 3 accroît le couplage J_{1-2} trans de 12,3 à 13,2 Hz et le couplage J_{1-2} cis de 6,2 à 7,5 Hz (tableau 7).

.../...

d) Couplages à longue distance

Les couplages à travers quatre liaisons (négatifs) et cinq liaisons (positifs) ne varient que faiblement par rapport à ceux du butadiène. En légende du tableau 7 nous donnons les valeurs des constantes de couplage J_{CH_3-H} .

2.5.1.3 - Influence de la température

Les déplacements chimiques des isomères trans-1,2 sont plus sensibles à une variation de température que ceux des isomères cis (tableau 27). Il est probable que les isomères cis existent essentiellement sous une conformation dans le domaine de température étudié.

D'autre part, un accroissement de température déplace vers les champs faibles les protons 4 et 4' de l'isomère cis, et vers les champs forts ceux de l'isomère trans. Si les déplacements chimiques de ces protons reflètent principalement les effets électroniques, ces variations nous incitent à penser que les isomères cis sont plus conjugués que les isomères trans.

2.5.1.4 - Influence des solvants

Les déplacements chimiques sont sensibles à la nature du solvant et les protons 1 ou 1' se révèlent les plus influencés (tableau 28) ; ainsi $\delta_1(I_c)$ et $\delta_1(I_t)$ sont déplacés de 13 Hz et 10,5 Hz vers les champs faibles lorsqu'on passe du n heptane à l'acétone alors que $\delta_4(I_c)$ et $\delta_4(I_t)$ sont déplacés dans le même sens de 3 Hz et 2,5 Hz ; les écarts mesurés dans différents solvants restent du même ordre de grandeur dans les deux isomères de configuration. Les déplacements induits par C_6H_6 peuvent apporter des renseignements supplémentaires sur l'isomérisme de configuration ou de conformation de la molécule (152). Sans vouloir préjuger du type d'association, les molécules de benzène se situeraient préférentiellement au voisinage des extrémités positives du soluté.

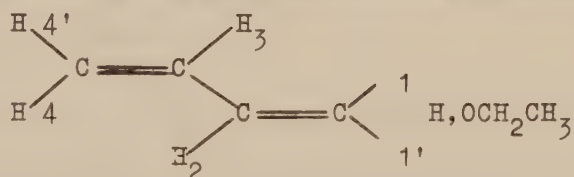
.../...

COMPOSE	1	1'	2	3	4	4'	CH ₂
I C _(b)	-	- 3	0	- 2	+ 1	+ 2	- 1,5
I T _(b)	- 8	-	+ 3,5	- 2	- 2,5	- 2	+ 2
III C _(a) R ₃ = CH ₃	-	- 1	0	-	+ 2	+ 1	- 1,5
III T _(a)	- 4	-	+ 3,5	-	0	-1,5	+ 3
XIX C _(a) R ₃ = R ₄ =	-	- 1	- 1	-	-	-	- 1
XIX T _(a) R ₄ ' = CH ₃	- 5,5	-	+ 1	-	-	-	- 1
II C _(a) R ₂ = CH ₃	-	- 3	-	-2,5	-0,5	- 1	- 1,5
V T _(a) R ₁ = CH ₃	-	-	0	- 1	-1,5	0	+ 2

TABLEAU 27 - Influence de la température sur les déplacements chimiques d'alcoxydiènes-1,3.
 Les écarts $\Delta\delta$ (en Hz) correspondent à $\delta(100^\circ\text{C}) - \delta(-40^\circ\text{C})$ (a) ,
 $\Delta\delta = \delta(80^\circ\text{C}) - \delta(-60^\circ\text{C})$ (b). Cette étude porte sur des échantillons dilués dans le n heptane ou le n nonane.

Solvant	δ ou $\Delta\delta$ (Hz)	1	1'	2	3	4	4'	CH ₂	CH ₃
C ₇ H ₁₆ n	δ_C δ_T	— 386,5	349,5 -	299 327	399 368	295,5 292	286 281,5	225,5 222,5	68 72,5
pur	$\Delta\delta_C$ $\Delta\delta_T$	- + 2	+2,5 -	- 1 + 1	+ 1 + 1,5	+ 1 + 1	+ 1 + 1	+ 1 + 1	0 0
CCl ₄	$\Delta\delta_C$ $\Delta\delta_T$	- - 1	+ 1 -	- 2 - 2	- 5 - 2,5	- 1 0	+ 1,5 + 1	+ 3 + 3	+ 8 +3,5
CHCl ₃	$\Delta\delta_C$ $\Delta\delta_T$	- + 6	+7,5 -	+ 5 + 5	+ 2 + 5,5	+ 8 + 5	+ 5,5 + 5	+ 6 + 5	+ 8 +3,5
(CH ₃) ₂ CO	$\Delta\delta_C$ $\Delta\delta_T$	- +10,5	+ 13 -	+ 2,5 + 5	0 + 6,5	+ 3 + 2,5	+ 2 + 1	+ 6,5 + 6	+ 6 +1,5
C ₆ H ₆ *	$\Delta\delta_C$ $\Delta\delta_T$	- - 1	- 8 -	+ 4,5 + 6,5	+ 17 + 6,5	+ 7 + 6,5	+ 4 + 6	- 19 - 18	-14,5 -14,5

TABLEAU 28 - Influence des solvants sur les déplacements chimiques (en Hertz) des composés



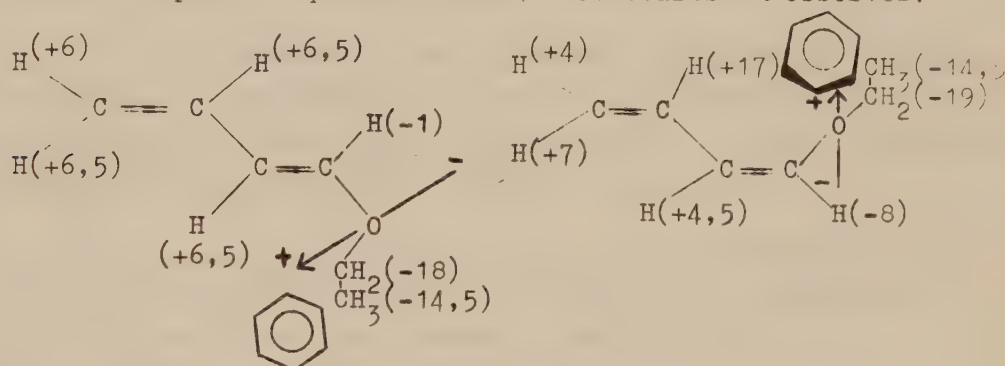
cis (C) et trans (T)

$$\Delta\delta = \delta(\text{dans solvant ou pur}) - \delta(\text{dans C}_7\text{H}_{16}\text{n})$$

$$* \Delta\delta = \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} - \delta_{\text{CCl}_4}$$

Les déplacements induits par C_6H_6 ont lieu vers les champs faibles pour les protons 2, 3, 4 et 4' et vers les champs forts pour 1, 1' et OEt (tableau 28), ce comportement suggère que l'interaction s'opère du côté du motif OEt. La différence des écarts observés sur δ_1 et $\delta_{1'}$, peut résulter en partie d'une différence conformationnelle au niveau de la liaison C-O.

A partir des modèles moléculaires et des lignes d'iso-écran du benzène, il est possible de proposer approximativement les positions respectives du cycle et des isomères cis et trans en respectant qualitativement les écarts $\Delta\delta$ observés.



Pour les isomères cis, la conformation hors plan semble pouvoir expliquer les effets de cycle, pour les isomères trans les écarts dus essentiellement à une forme s-cis, le semblent difficilement.

2.5.2 - Interprétation théorique des déplacements chimiques

2.5.2.1 - Calcul théorique du terme diamagnétique

Une étude théorique du déplacement chimique d'un proton de C-H montre (7) (153) que la contribution diamagnétique à l'écran s'exprime en fonction des indices théoriques $LCAO\pi$ et σ sous la forme :

$$\sigma_d^H \text{ (p.p.m.)} = 21,3 P_{HH} + 1,43 P_{2sc2sc} + 0,33 P_{xx} + 1,98(P_{yy} + P_{zz}) + 2,39 P_{1sH2sc} + 3,07 P_{1sH2pxc} - 1,03 P_{2sc2pyc}$$

si l'axe Ox est dirigé suivant la liaison C-H considérée. Les indices théoriques ont été évalués par la méthode CNDO/2 (12) (13).

... ..

Les calculs ont été réalisés pour une structure plane s trans du squelette butadiénique et pour les 3 conformations du système =C-O-R. Le tableau 29 rassemble les charges P_{HH} sur les hydrogènes, les charges Π , P_{zz} et les charges totales P_{C-C} sur les carbones. Les valeurs du terme diamagnétique σ_d calculées à partir de la formule précédente sont reportées dans les tableaux 30 et 31. Ces tableaux comportent en outre les énergies totales issues des calculs CNDO/2. Il faut souligner que les calculs ne tiennent pas compte des déformations moléculaires que nous avons qualitativement décelées dans les composés substitués.

L'influence de la substitution alcoylée est évaluée en se référant aux butadiènes homologues. On calcule ainsi les valeurs $\Delta\sigma_d = \sigma_d(\text{alcoxydiène}) - \sigma_d(\text{butadiène})$ qui sont comparées aux variations d'écran mesurées expérimentalement

$\Delta\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{exp}}(\text{alcoxydiène}) - \delta_{\text{exp}}(\text{butadiène})$ (tableaux 30 et 31). L'effet paramagnétique au déplacement chimique (qui impliquent les contributions autres que diamagnétiques), $\Delta\delta_p$ (153) est ensuite déterminé par différence entre $\Delta\delta_{\text{exp}}$ et $\Delta\sigma_d$ ($\Delta\delta_d = -\Delta\sigma_d$).

2.5.2.2 - Evaluation du terme paramagnétique

Nous avons tenté d'évaluer indépendamment le terme paramagnétique à partir des méthodes approchées de calcul des contributions d'anisotropie magnétique (154) et de champ électrique (155) intramoléculaires. Ces calculs restent qualitatifs car, d'une part, l'amplitude, voire le signe de l'anisotropie magnétique χ de la liaison C-O semblent différents suivant les auteurs et d'autre part, la position du centre du dipole de la liaison C-O reste mal connue.

Ces calculs ont été effectués pour les conformations S-cis et S-trans autour de la liaison C-O. Pour la conformation non plane, les calculs étant approximatifs, les résultats ne sont pas donnés. Le groupement =C-O-C a été décomposé,

.../...

dans le calcul, en ses fragments $=C-O$ et $O-C\equiv$. Le terme paramagnétique s'écrit alors :

$$\delta_p = \delta_E (=C-O + O-C\equiv - C-H_{(1) \text{ ou } (1')}) + \delta_A (=C-O + O-C\equiv - C-H_{(1) \text{ ou } (1')})$$

Le tableau 32 rassemble les différentes valeurs des contributions de champ électrique (δ_E) et d'anisotropie (δ_A), ainsi que les $\Delta\delta_{\text{exp}}$ et les ΔP_{ZZ} . Sur la figure 12 nous avons reporté les variations de $\Delta\delta_d$, en fonction de ΔP_{ZZ} dans le cas du trans éthoxy-1 butadiène-1,3 de conformation Scis autour de C-O. $\Delta\delta' = \Delta\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{p calc}}$

La constante b dans la formule de BUCKINGHAM (155) $\sigma_E \simeq -bEz$ est prise égale à $2,5 \cdot 10^{-12}$ les $\Delta\chi$ de la formule proposée par Mac CONNELL (154) dans le cas des liaisons à symétrie axiale $\sigma_A \simeq \frac{\Delta\chi}{3 N_0 R^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_x)$ ont pour valeur

$$\begin{aligned} \Delta\chi_{C-O} &= - 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \\ \Delta\chi_{C-H} &= + 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \end{aligned}$$

Le moment dipolaire des deux fragments C-O est dirigé selon l'axe C-O, de l'oxygène négatif vers le carbone positif, le centre du dipole étant à $1,10 \text{ \AA}$ du C et sa valeur égale à 1,15 Debye, celui de la liaison $=C-H$ est dirigé selon l'axe C-H, du carbone négatif vers l'hydrogène positif, le centre du dipole est placé à $0,77 \text{ \AA}$ du carbone et la valeur du moment dipolaire est égale à 0,63 Debye.

2.5.2.3 - Conclusion

L'analyse théorique réalisée fournit plusieurs types d'informations :

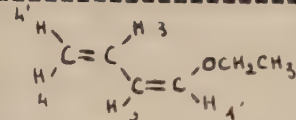
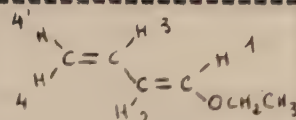
- L'alternance des déplacements chimiques des protons situés sur les carbones 1, 2, 3, 4 reflète qualitativement celle des charges π , P_{zz} , ou des charges totales sur ces carbones (figure 12), (tableau 32).
- Les variations dans la distribution électronique sont traduites directement dans le terme diamagnétique σ_d or les contributions $\Delta\sigma_d$ restent relativement faibles. Une grande part des effets

.../...

introduits par la substitution alcoyle ne semble pas provoquée par la modification de la distribution électronique, mais résulterait donc du terme paramagnétique. Ainsi les effets $\Delta\sigma_d$ (tableau 31) sur le proton 2 sont négligeables ou de sens contraire par rapport à $\Delta\delta_{exp}$. L'effet paramagnétique sur ce proton serait alors supérieur à -1 p.p.m., le calcul ne peut expliquer même qualitativement, une telle valeur. $\Delta\delta_p$ calc. sur le proton 2 est compris entre - 0,15 et + 0,5 p.p.m. (tableau 32). Il faut noter cependant que l'imprécision sur les charges P_{HH} qui participent pour une large part au terme diamagnétique peut affecter de manière importante le terme σ_d calculé. Les écarts théoriques sous-estiment probablement l'influence des densités électroniques.

- Quel que soit le type de la conformation = C - OR choisie pour le calcul de σ_d l'effet paramagnétique du substituant OEt sur δ_{H_1} , est le même dans les 4 molécules de configuration cis (I_C , II_C , III_C , IV_C). Il est donc vraisemblable que le groupement OEt conserve la même conformation dans ces 4 isomères. On peut dire de plus que cette conformation n'est pas de type s cis en tenant compte des énergies totales calculées (tableau 30).
- A géométries et conformations =C - OR identiques on attend des valeurs voisines du terme paramagnétique $\Delta\delta_p$ pour le proton 1 ou 1' des dérivés cis 1,2 et trans 1,2 homologues ; or, quelle que soit la structure c, t ou np choisie, les termes $\Delta\delta_p$ des 2 séries ne sont pas identiques. Ce comportement traduit vraisemblablement une différence de conformation du groupement éthoxyle dans les composés cis et trans. Parmi les dérivés trans on remarque que les valeurs $\Delta\delta_p$ (H_1) relatives aux produits I et III sont supérieures aux valeurs relatives à II et IV ce qui suggère un équilibre conformationnel différent dans les 2 types de composés ; les énergies totales indiquent par ailleurs une plus grande stabilité des formes s trans ou gauche des dérivés II_T et IV_T .
- L'utilisation d'une relation linéaire entre $\Delta\delta_d'$ et ΔP_{zz} (fig. 12) n'est pas susceptible d'apporter des résultats conformationnels complémentaires.

.../...

Composés Charges	I						
		c	t	np	c	t	np
P _{HH} (1)	0,992	-	-	-	0,994	1,010	1,006
P _{HH} (1')	0,995	0,996	1,012	1,008	-	-	-
P _{HH} (2)	0,991	0,985	0,985	0,986	0,978	0,976	0,977
P _{HH} (3)	0,991	0,979	0,992	0,992	0,999	0,998	0,997
P _{HH} (4)	0,992	0,997	0,995	0,994	0,995	0,994	0,994
P _{HH} (4')	0,995	0,999	0,998	0,997	0,998	0,997	0,997
P _{zz} (C ₁)	1,012	0,969	0,967	0,967	0,964	0,966	0,966
P _{zz} (C ₂)	0,988	1,085	1,083	1,067	1,089	1,083	1,066
P _{zz} (C ₃)	0,988	0,975	0,974	0,977	0,976	0,977	0,979
P _{zz} (C ₄)	1,012	1,051	1,043	1,036	1,044	1,041	1,036
P _{zz} (0)	-	1,899	1,906	1,424	1,900	1,906	1,424
P _{C₁C₁}	4,037	3,858	3,851	3,855	3,856	3,850	3,854
P _{C₂C₂}	3,985	4,064	4,059	4,053	4,072	4,063	4,056
P _{C₃C₃}	3,985	3,978	3,966	3,968	3,970	3,970	3,972
P _{C₄C₄}	4,037	4,062	4,056	4,052	4,056	4,054	4,051

TABLERAU 29 - Valeurs de charges théoriques relatives au butadiène, I, et aux éthoxy-butadiènes-1,3 cis, I_C, et trans, I_T, calculées par la méthode CNDO/2. Les calculs sont réalisés pour les conformations s cis, c, s trans, t, et non plane np, du motif =C-O-R.

Structure	R	N°	Site	Conf.	δ_{exp} p.p.m.	$\Delta\delta_{\text{exp}}$	σ_{d} p.p.m.	$\Delta\sigma_{\text{d}}$	$\Delta\delta_{\text{p}}$	E_{T}
	H	I	1'		5,06		30,79			
			1		5,17		30,74			
	OEt	I _C	1'	c	5,84	+ 0,78	30,55	- 0,24	+ 0,54	-1579,7
				t			30,90	+ 0,11	+ 0,89	-1581,1
				np			30,81	+ 0,02	+ 0,80	-1580,9
		I _T	1	c	6,43	+ 1,26	30,52	- 0,22	+ 1,04	-1580,9
				t			30,85	+ 0,11	+ 1,37	-1581,0
				np			30,76	+ 0,02	+ 1,28	-1580,9
	H	II	1'		4,94		30,90			
			1		4,94		30,95			
	OEt	II _C	1'	c	5,88	+ 0,94	30,59	- 0,31	+ 0,63	-1780,0
				t			30,95	+ 0,05	+ 0,99	-1781,4
				np			30,86	- 0,04	+ 0,90	-1781,2
		II _T	1	c	6,10	+ 1,16	30,62	- 0,33	+ 0,83	-1778,5
				t			31,01	+ 0,06	+ 1,22	-1781,4
				np			30,92	- 0,03	+ 1,13	-1781,2
	H	III	1'		5,00		30,77			
			1		5,11		30,70			
	OEt	III _C	1'	c	5,82	+ 0,82	30,45	- 0,32	+ 0,50	-1707,2
				t			30,88	+ 0,11	+ 0,93	-1781,3
				np			30,80	+ 0,03	+ 0,85	-1781,1
		III _T	1	c	6,44	+ 1,33	30,47	- 0,23	+ 1,10	-1781,2
				t			30,81	+ 0,11	+ 1,44	-1781,3
				np			30,72	+ 0,02	+ 1,35	-1781,2
	H	IV	1'		4,92		30,88			
			1		5,01		30,91			
	OEt	IV _C	1'	c	5,85	+ 0,93	30,50	- 0,38	+ 0,55	-1907,4
				t			30,93	+ 0,05	+ 0,98	-1981,6
				np			30,84	- 0,04	+ 0,89	-1981,4
		IV _T	1	c	6,24	+ 1,23	30,58	- 0,33	+ 0,90	-1978,7
				t			30,97	+ 0,06	+ 1,29	-1981,7
				np			30,88	- 0,03	+ 1,20	-1981,5

TABEAU 30 - Influence du groupement éthoxyle sur le déplacement chimique du proton H₁ ou H_{1'} de dérivés, méthylés ou non, du butadiène-1,3 : valeurs théoriques du terme diamagnétique. C et T désignent les configurations cis et trans de la liaison 1,2 et c, t, np les conformations s cis, s trans et non plane du motif -C-O-R.

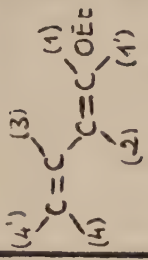
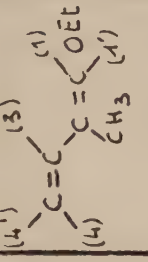
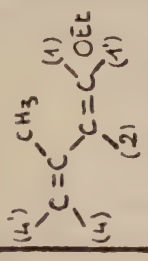
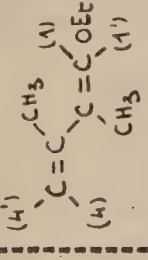
Structure	N°	Conf	H(2)			H(3)			H(4)			H(4')		
			$\Delta\delta_{exp}$	$\Delta\sigma_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_{exp}$	$\Delta\sigma_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_{exp}$	$\Delta\sigma_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_{exp}$	$\Delta\sigma_d$	$\Delta\delta_p$
	I _C	c		+0,02	-1,30		-0,31	-0,02		+0,15	-0,11		+0,15	-0,11
		t	-1,32	+0,02	-1,30	+0,29	-0,03	+0,26	-0,26	+0,01	-0,25	-0,27	+0,11	-0,12
		np		+0,02	-1,30		-0,01	+0,28		+0,08	-0,18		+0,09	-0,18
	I _T	c		-0,12	-0,97		+0,13	-0,05		+0,10	-0,20		+0,11	-0,25
		t	-0,85	-0,19	-1,04	-0,18	+0,13	-0,05	-0,30	+0,07	-0,23	-0,36	+0,10	-0,26
		np		-0,17	-1,02		+0,11	-0,07		+0,06	-0,24		+0,08	-0,28
	II _C	c					-0,33	+0,12		+0,15	-0,03		+0,15	+0,02
		t				+0,45	-0,03	+0,42	-0,18	+0,11	-0,07	-0,13	+0,10	-0,03
		np					-0,01	+0,44		+0,08	-0,10		+0,07	-0,06
	II _T	c					+0,12	-0,13		+0,04	-0,20		+0,09	-0,21
		t				-0,25	+0,13	-0,12	-0,24	+0,06	-0,18	-0,30	+0,09	-0,21
		np					+0,11	-0,14		+0,05	-0,19		+0,07	-0,23
	III _C	c		-0,05	-1,72					-0,13	-0,22		-0,03	-0,32
		t	-1,67	+0,03	-1,64				-0,09	+0,12	+0,03	-0,29	+0,11	-0,18
		np		+0,03	-1,64					+0,10	+0,01		+0,08	-0,21
	III _T	c		-0,11	-0,96					+0,10	-0,16		+0,11	-0,23
		t	-0,85	-0,18	-1,03				-0,26	+0,07	-0,19	-0,34	+0,09	-0,25
		np		-0,16	-1,01					+0,10	-0,16		+0,08	-0,26
	IV _C	c								-0,12	-0,13		-0,03	-0,18
		t							-0,01	+0,13	+0,12	-0,35	+0,10	-0,05
		np								+0,10	+0,09		+0,07	-0,08
	IV _T	c								+0,14	-0,16		+0,09	-0,16
		t							-0,20	+0,08	-0,14	-0,25	+0,09	-0,16
		np								+0,05	-0,15		+0,07	-0,18

TABLEAU 31 - Influence du groupement éthoxyle sur les déplacements chimiques des protons 2, 3, 4 et 4' de dérivés méthylés ou non du butadiène-1,3 : valeurs théoriques du terme diamagnétique. C et T désignent les configurations cis et trans de la liaison 1,2 et c, t, np les conformations s cis, s trans et non plane du motif =C-O-R.

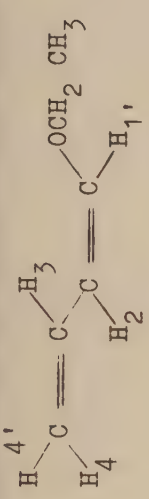
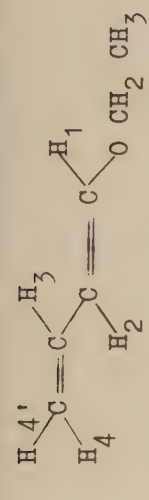
Isomères		1 ou 1'		2		3		4		4'	
		Scis	Strans	Scis	Strans	Scis	Strans	Scis	Strans	Scis	Strans
	$\Delta\delta_{\text{exp}}$	+0,78	+0,78	-1,32	-1,32	+0,30	+0,30	-0,25	-0,25	-0,27	-0,27
	$\delta_{E'}$	+0,5	+0,48	+0,15	+0,05	-0,03	+0,13	+0,03	-0,02	+0,03	0,00
	$\delta_{A'}$	-0,60	-0,16	-0,08	-0,16	+0,04	-0,04	+0,01	-0,03	+0,01	-0,01
	$-\delta_E$	+0,67	+0,67	+0,11	-0,11	+0,1	+0,1	+0,00	+0,00	+0,02	+0,02
	$-\delta_A$	-0,54	-0,54	-0,15	-0,15	+0,14	+0,14	-0,01	-0,01	+0,01	+0,01
	$\Delta\delta_{\text{d calc}}$	+0,24	-0,11	-0,02	-0,02	+0,31	+0,03	-0,15	-0,01	-0,16	-0,11
	$\Delta\delta_{\text{p obs}}$	+0,54	+0,89	-1,30	-1,30	-0,02	+0,26	-0,11	-0,25	-0,11	-0,16
	$\delta_{\text{p calc}}$	+0,03	+0,45	+0,03	-0,15	+0,26	+0,32	+0,04	-0,05	+0,07	+0,01
	$\Delta\delta_{\text{d}'}$	+0,75	+0,33	-1,35	-1,17	+0,04	-0,02	-0,29	-0,20	-0,34	-0,28
	ΔP_{zz}	-0,0437	-0,0451	+0,0975	+0,0952	-0,0129	-0,0136	+0,0391	+0,0302	+0,0391	+0,0302
	ΔP_{HH}	+0,001	+0,017	-0,006	-0,006	-0,012	+0,001	+0,005	+0,003	+0,004	+0,003
	$\Delta\delta_{\text{exp}}$	+1,29	+1,29	-0,85	-0,85	-0,15	-0,15	-0,29	-0,29	-0,36	-0,36
	$\delta_{E'}$	+0,5	+0,48	+0,1	+0,18	+0,05	+0,00	+0,01	+0,02	+0,03	0,00
	$\delta_{A'}$	-0,60	-0,16	+0,16	-0,16	-0,08	-0,08	+0,01	+0,01	-0,01	-0,02
	$-\delta_E$	+0,67	+0,67	+0,16	+0,16	+0,03	+0,03	+0,02	+0,02	+0,01	+0,01
	$-\delta_A$	-0,54	-0,54	+0,09	+0,09	-0,1	-0,1	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02
	$\Delta\delta_{\text{d calc}}$	+0,22	-0,11	+0,12	+0,19	-0,13	-0,13	-0,10	-0,07	-0,11	-0,10
	$\Delta\delta_{\text{p obs}}$	+1,04	+1,37	-0,97	-1,04	-0,05	-0,05	-0,20	-0,23	-0,25	-0,26
	$\delta_{\text{p calc}}$	+0,03	+0,45	+0,5	+0,26	-0,1	-0,15	+0,02	+0,04	+0,02	-0,03
	$\Delta\delta_{\text{d}'}$	+1,26	+0,84	-1,35	-1,11	-0,05	0,00	-0,31	-0,33	-0,38	-0,33
	ΔP_{zz}	-0,0479	-0,0465	+0,1015	+0,095	-0,012	-0,0103	+0,0314	+0,0289	+0,0314	+0,0289
	ΔP_{HH}	+0,002	+0,018	-0,013	-0,015	+0,008	+0,007	+0,003	+0,002	+0,003	+0,002

TABLEAU 32 - Evaluation du terme paramagnétique dû au groupement éthoxyle.

$\Delta\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{composé}} - \delta_{\text{butadiène}}$; $\delta_{E'}$ et $\delta_{A'}$ pour C-O-C ; δ_E et δ_A pour =C-H ;
 $\Delta\delta_{\text{d calc}}$ théoriquement ; $\Delta\delta_{\text{p obs}} = \Delta\delta_{\text{exp}} - \Delta\delta_{\text{d calc}}$; $\delta_{\text{p calc}} = \delta_{E'} + \delta_{A'} - \delta_E - \delta_A$;
 $\Delta\delta_{\text{d}'} = \Delta\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{p calc}}$; $\Delta P_{\text{zz}}, \Delta P_{\text{HH}} = P_{\text{composé}} - P_{\text{butadiène}}$.
 S cis et S trans désignent les conformations du motif =C-O-R.

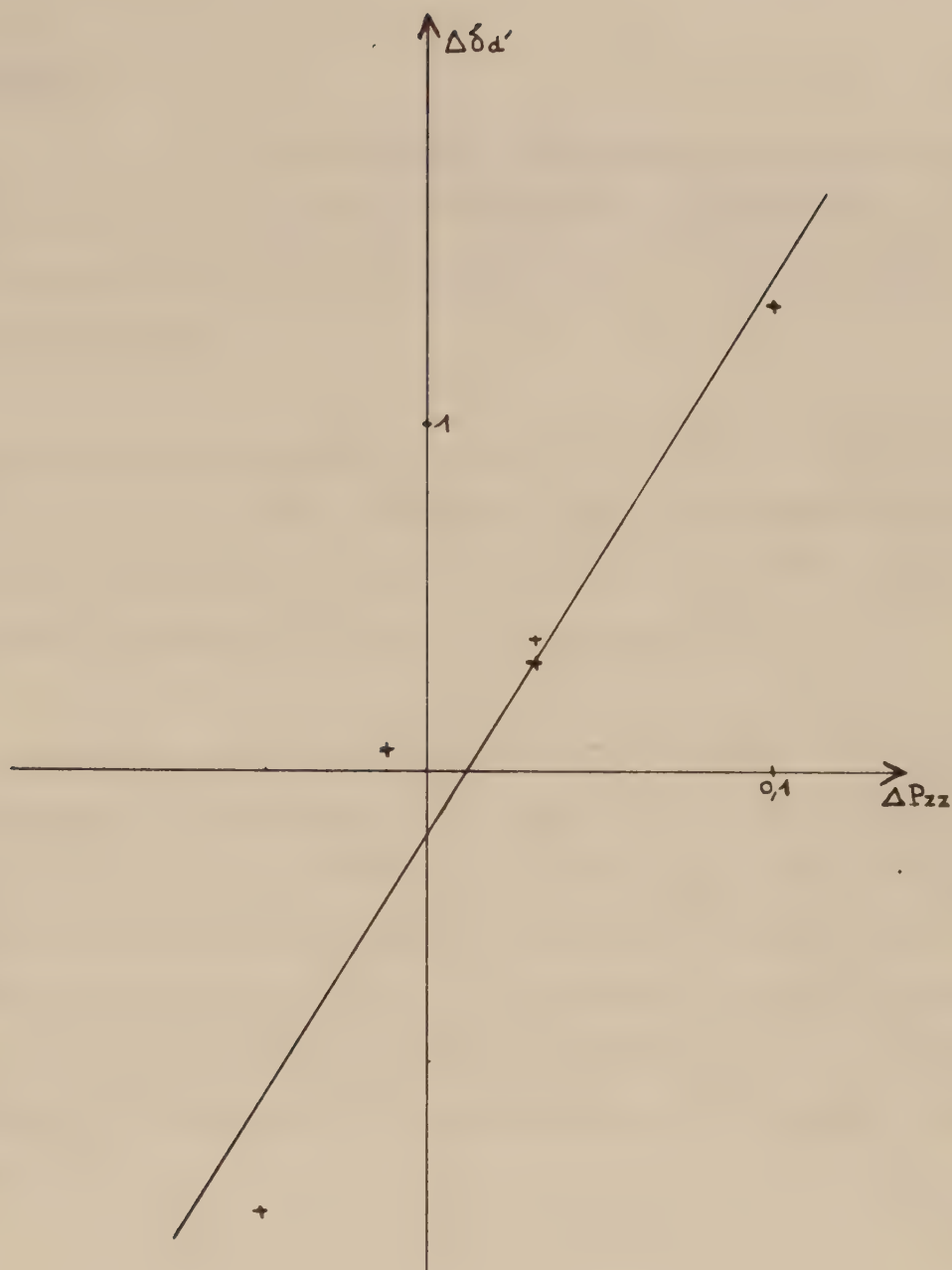


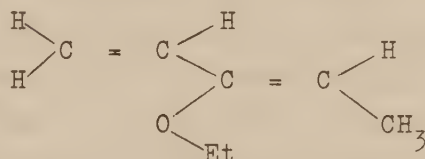
FIGURE 12 - $\Delta\delta_{d'} = k \Delta P_{zz}$ dans le cas du trans éthoxy-1 butadiène-1,3
de conformation S cis autour de la liaison C-O
 $\Delta\delta_{d'}$ en p.p.m. , ΔP_{zz} en électron $k \simeq 16,8$ p.p.m./électron

2.6 -CONCLUSION

Les différents stéréoisomères des éthoxy-1 diènes-1,3 préparés ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse. La résonance magnétique nucléaire nous a permis d'identifier les isomères cis et trans des doubles liaisons conjuguées ainsi que la conformation de la chaîne butadiénique.

L'étude infra-rouge et raman met en évidence une différence conformationnelle au niveau de la liaison C-O entre les isomères cis et trans ; cette conformation étant probablement en majorité non plane pour les isomères cis et s-cis pour les isomères trans non substitués. Quand l'encombrement du radical R augmente, la stabilité de la forme plane diminue au profit de la forme gauche.

Nous avons réalisé l'analyse théorique des spectres électroniques des différents stéréoisomères alcoxydiéniques et discuté principalement le comportement de la bande $V \leftarrow N$ en fonction des facteurs angulaires, des changements de configurations, des conformations C-C, de l'orientation des paires libres de l'oxygène et de la substitution par des groupements alkyles. La spectroscopie ultraviolette nous a permis de déceler des déformations par rapport au modèle s-trans plan de la chaîne butadiénique. Les valeurs expérimentales $\lambda_{cis} > \lambda_{trans}$ semblent indiquer que les isomères cis sont les plus conjugués. Cette hypothèse est renforcée par le fait que dans le cas du méthyl-1 éthoxy-2 diènes-1,3



pour lequel la conformation autour de la liaison C-O est probablement hors plan, comme dans le cas des isomères cis des éthoxy-1 diènes-1,3 le $\Delta\lambda$ est supérieur à ceux des autres éthoxy-2 diènes-1,3.

La résonance magnétique nucléaire (déplacements chimiques et constantes de couplage expérimentaux, effets de température et de solvants) et les calculs théoriques de déplacements chimiques apportent des informations structurales supplémentaires.

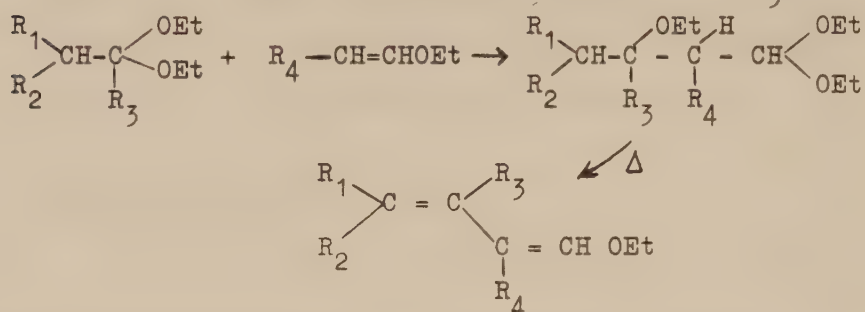
PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DES ETHOXY-DIENES-1,3

1.1 - Ethoxy-1 diènes-1,3

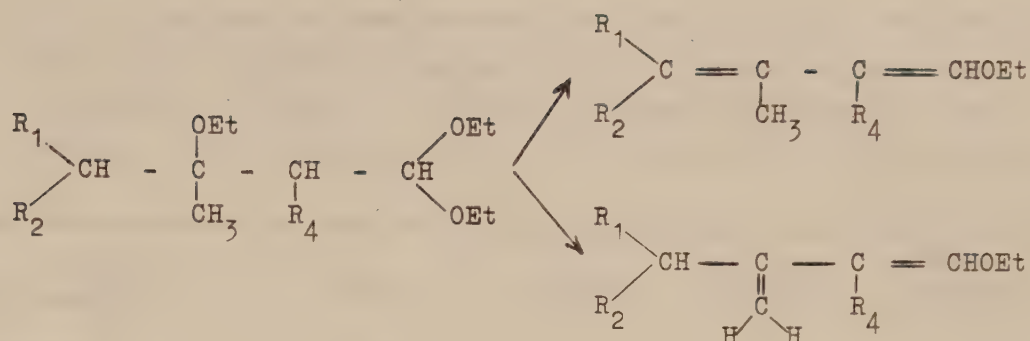
Nous rappellerons la méthode de préparation des éthoxy-1 diènes-1,3 que nous avons utilisée.

Ceux-ci s'obtiennent aisément par pyrolyse des triéthoxyalcanes. Ces derniers sont préparés par condensation d'un acétal sur un éther vinylique en présence de BF_3 (57) (58).



La pyrolyse s'effectue en ajoutant lentement le triéthoxyalcane à un mélange de 0,2 g d'acide paratoluène sulfonique et de 4 ml de quinoléine chauffé au bain métallique à 220°. Les produits de la pyrolyse distillent ; le mélange brut est lavé à l'eau carbonatée (2 %) pour éliminer l'éthanol. Le composé obtenu est séché sur K_2SO_4 et les différents isomères séparés par chromatographie en phase vapeur.

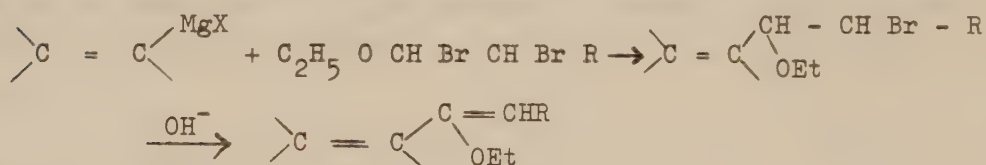
Notons qu'en série éthoxy-1 diènes-1,3 l'enlèvement d'éthanol à la molécule de triéthoxyalcane peut se faire de deux façons différentes lorsque le radical R_3 est différent de H (159).



Le cis méthoxy-1 butadiène-1,3 n'est pas obtenu par cette méthode, mais par une voisine de celle décrite par FARINA et MARTIN (160). On effectue l'hydrogénation partielle à pression normale du cis méthoxy-1, butène-yne-3 en solution dans le dioxane-1,4 en présence de Ni de Raney w_2 . Le catalyseur est éliminé par filtration ; la solution filtrée est distillée à la bande tournante Nester Faust et la fraction qui passe entre 30° et 90° correspond au cis méthoxy-1 butadiène-1,3. Le rendement est d'environ 50 %.

1.2 - Ethoxy-2 diènes-1,3

Ils se préparent par enlèvement d'une molécule de HBr aux éthoxy halogénoalcènes (61), obtenus par l'action des magnésiens vinyliques sur les éthers dibromés.



2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

Les différents isomères ont été totalement séparés ou enrichis par chromatographie en phase gazeuse. Le choix des colonnes utilisées a été fixé à partir des indices de rétention déterminés sur différentes colonnes par J.P. GOUESNARD (159).

..... /

La séparation semi préparative des isomères a été effectuée soit avec un appareil Aerograph 705 avec ionisation de flamme soit avec un aerograph 90 P4 avec détecteur à conductibilité thermique. Les colonnes les plus utilisées sont de type polaire.

Phase stationnaire et %	Support	Longueur	Diamètre extérieur	Temps de rétention moyen
Carbowax 4000 20 %	chromosorb W 60/80	3 m	0,95 cm	20 mn
XF 1150 20 %	chromosorb W 60/80	5 m	0,95 cm	35 mn

TABLEAU 33 - Colonnes utilisées pour la séparation chromatographique des éthoxy-1 diènes-1,3.

3 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les mesures ont été effectuées à 60 MHz avec un appareil VARIAN A 60 A. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million par rapport au TMS interne. L'erreur de mesure et de gamme n'excède jamais $0,02 \cdot 10^{-6}$. Les constantes de couplage sont mesurées en Hz avec une erreur de $\pm 0,05$ Hz. Les produits sont généralement étudiés en solution dans CCl_4 à 34°C à des fractions molaires voisines de 0,01. Les systèmes fortement couplés ont été analysés au moyen du programme LAOCN 3 utilisé sur calculatrice CDC 3600.

4 - ABSORPTION ULTRAVIOLETTE

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un appareil DK 2A linéaire en longueur d'onde et travaillant en densité optique. Les concentrations dans les solvants inertes sont voisines de $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Plusieurs mesures ont été réalisées dans chaque cas et nous donnons les valeurs moyennes obtenues.

.../...

5 - SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Les spectres infrarouges et Raman ont été enregistrés sur des appareils Perkin Elmer 225 et Coderg à laser hélium-néon respectivement. Les liquides ont été refroidis jusqu'à la température de l'azote liquide. Pour favoriser la conformation plane des isomères trans, et améliorer ainsi la résolution de la structure de vibration-rotation, les gaz ont été refroidis jusqu'à 0°C (109).

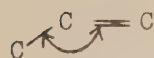
Les raies de diffusion Raman des composés étudiés sont peu intenses, nous avons donc choisi une méthode de mesure du taux de dépolarisation en lumière polarisée qui n'utilise pas d'analyseur (110).

Pour les calculs des moments d'inertie nous avons adopté des paramètres issus des références (111) (112).

6 - MODELES ADOPTES EN R.M.N., U.V. et I.R.

Nous avons adopté pour l'éthylène et le butadiène (exemple de modèle page 106) les paramètres suivants (141) (112) :

C = C 1,35 C - C 1,46 C - H 1,09



124°



115°

(longueur de liaisons en Å)

Bien que l'on puisse noter de légères différences de paramètres géométriques parmi les dérivés méthylés des oléfines (141), il n'existe pas assez de mesures uniformes pour qu'il soit permis d'en tenir compte.

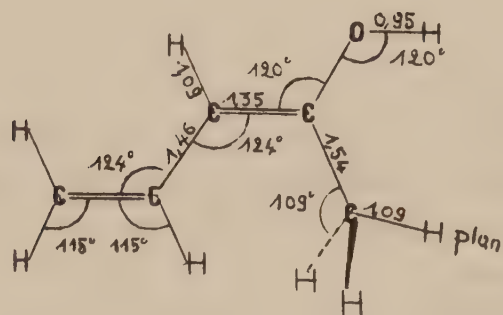
De même, nous supposons que la substitution d'un hydrogène par OC_2H_5 ne modifie pas le squelette.

.../...

L'oxygène est pris dans un état d'hybridation trigonale (104).

Le modèle choisi pour le méthyle est conforme à la référence (113).

Exemple de modèle



CONCLUSION

Dans ce travail nous avons discuté le degré de validité des relations existant entre les paramètres δ et J de pyridines substituées et notamment les valeurs calculées à partir de la théorie des orbitales moléculaires. Une relation approchée linéaire est obtenue entre les δ et les charges en électron π . Bien qu'une relation de ce type ne soit pas rigoureuse elle reste partiellement vérifiée à l'intérieur d'une série de composés. Nous avons envisagé les différents facteurs susceptibles de perturber le couplage spin-spin et avons discuté l'existence d'une relation linéaire entre les constantes de couplage et les polarisabilités mutuelles calculées par la méthode CNDO/2 ou la méthode d'HOFFMANN. En milieu acide les variations anormales de δ et de J nous amènent à envisager la possibilité de structures résonnantes et l'intervention d'une seconde fixation de proton au niveau des groupements NH_2 en 3.

Différents éthoxydiènes-1,3 ont été préparés, séparés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par R.M.N. La spectroscopie de vibration met en évidence une conformation probablement non plane autour de la liaison C-O dans le cas des isomères cis et deux conformations dans le cas des isomères trans, l'isomère rotationnel le plus stable a une structure plane, le second étant vraisemblablement gauche ; le pourcentage des deux isomères est fonction de la nature de OR, et le second devient plus abondant lorsque la taille de R augmente.

L'analyse théorique (version DEL BENE JAFFE de la méthode CNDO/2) est réalisée en vue de préciser, notamment, l'influence d'un changement de configuration sur les paramètres U.V. Nous avons

.../...

envisagé d'autre part, l'influence d'une modification des angles C-O-R et C=C\O sur les longueurs d'onde d'absorption maximum λ_M et les coefficients d'extinction moléculaire ϵ_M .

L'analyse des spectres U.V. exclut dans tous les cas une conformation S cis autour de la liaison C-C.

Les longueurs d'onde calculées se révèlent sensibles à l'orientation des paires libres de l'oxygène.

La résonance magnétique nucléaire apporte un certain nombre d'informations supplémentaires tant par l'analyse des résultats expérimentaux δ , J, des effets de solvant et de température, que par l'interprétation théorique des déplacements chimiques.

LISTE DES FIGURES

<u>FIGURES</u>	<u>PAGE</u>
1 - $\delta = f(X)$ dans CCl_4 et CH_3COCH_3 (δ amino-2 méthyl-4-6 pyridine ³).....	9
2 - $\delta = f(X)$ dans CCl_4 et CH_3COCH_3 (δ amino-2 méthyl-4-6 pyridine ³).....	10
3 - Relation entre δ et q dans les amino-pyridines.....	13
4 - Relation entre δ et q dans les amino-pyridines ayant fixé un proton.....	13
5 - Relation entre 3J de pyridines-2 substituées et les électronégativités de PAULING des substituants.....	18
6 - Droite de régression $J_{\text{HH}} = 0,12 + 251 \Pi_{\text{HH}}$	23
7 - Spectres R.M.N. du cis éthoxy-1 butadiène-1,3.....	42
8 - Spectres R.M.N. du trans éthoxy-1 butadiène-1,3.....	43
9 - Spectres infrarouges de dérivés éthyléniques cis et trans	55
10 - Spectres infrarouges de dérivés diéniques cis et trans...	56
11 - Bande $\text{V} \leftarrow \text{N}$ des isomères de configuration cis et trans de l'éthoxy-1-butadiène-1,3.....	66
12 - $\Delta\delta_{\text{d}} = k \Delta P_{\text{zz}}$ dans le cas du trans éthoxy-1 butadiène-1,3 de conformation S cis autour de la liaison C-O.....	100

LISTE DES TABLEAUX

<u>TABLEAUX</u>	<u>PAGE</u>
1 - Résultats expérimentaux δ et J pyridines.....	28
2 - Charges obtenues par la méthode PARISER et PARR pour les amino-pyridines.....	35
3 - Charges, indices de liaison, polarisabilités mutuelles obtenues par la méthode CNDO/2, pour des pyridines substituées.....	36
4 - Relations linéaires q_i - δ_i pour des amino pyridines ; pentes P, déviations D et coefficients de corrélation c.....	12
5 - Incréments de substitution ΔJ déterminés à partir de benzènes et de pyridines monosubstitués.....	19
6 - Estimation de l'erreur introduite par l'approximation monocentrique dans le calcul des J_{HH} de la pyridine.....	24
7 - Résultats expérimentaux δ et J d'alcoxy-1 diènes-1,3.....	44
8 - Incréments $\Delta\delta = \delta$ butadiène substitué - δ butadiène.....	49
9 - Analyse des spectres de vibration de dérivés trans.....	57
10 - Analyse des spectres de vibration d'alcoxydiènes trans.....	58
11 - Analyse du spectre RAMAN de $CH_2=CH-OCH(CH_3)_2$	59
12 - Analyse des spectres de vibration de dérivés cis.....	60
13 - Calcul des écarts théoriques ΔY et comparaison avec l'écart expérimental.....	61
14 - Différences d'enthalpie entre les 2 isomères conformationnels de stéréoisomères de configuration trans.....	62
15 - λ_{max} et ϵ_{max} de butadiènes-1,3 et alcoxy-1 butadiènes-1,3 méthylés	64
16 - λ_{max} et ϵ_{max} et $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}$ (alcoxy-2 diènes-1,3) - λ_{max} (diène-1,3 homologues).....	65
17 - $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}$ (alcoxy-1 diène-1,3) - λ (diène-1,3 homologue).....	68
18 - Transitions électroniques théoriques et expérimentales de l'éthylène et de ses dérivés méthylés.....	70

.../...

19 - Transitions électroniques théoriques du butadiène et de ses dérivés méthylés.....	71
20 - Comparaison des résultats théoriques obtenus par différentes méthodes, en série éthylénique et butadiénique.....	73
21 - Influence de la grandeur de l'angle C-O-H sur les paramètres U.V. des composés $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{H})$ cis et trans.....	76
22 - Influence de la grandeur de l'angle C-C-O sur les paramètres U.V. de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{H})$ cis ou trans.....	77
23 - Influence de la grandeur de l'angle de torsion sur les paramètres U.V. de l'éthoxy-2 butadiène-1,3.....	78
24 - Influence d'une rotation autour de C-O sur les paramètres U.V. de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{H})$ trans et cis.....	80
25 - Variations théoriques et expérimentales $\Delta\lambda^{\text{CH}_3}$ de la longueur d'onde $\text{V} \leftarrow \text{N}$ provoquées par la substitution de groupements CH_3 sur les alcoxybutadiènes cis et trans.....	81
26 - Influence d'une modification des angles au niveau de la liaison C-C centrale sur les paramètres U.V. du cis alcoxy-1 butadiène-1,3.....	82
27 - Influence de la température sur les déplacements chimiques d'alcoxydiènes-1,3.....	90
28 - Influence des solvants sur les déplacements chimiques des éthoxy-1 butadiènes-1,3 cis et trans.....	91
29 - Valeurs de charges théoriques relatives au butadiène et aux éthoxybutadiènes-1,3 cis et trans, calculées par la méthode CNDO/2.....	96
30 - Influence du groupement éthoxyle sur le déplacement chimique du proton H_1 ou $\text{H}_{1'}$ de dérivés méthylés ou non du butadiène-1,3 : valeurs théoriques du terme diamagnétique.....	97
31 - Influence du groupement éthoxyle sur les déplacements chimiques des protons 2, 3, 4 et 4' de dérivés méthylés ou non du butadiène-1,3 : valeurs théoriques du terme diamagnétique.....	98
32 - Evaluation du terme paramagnétique dû au groupement éthoxyle.....	99
33 - Colonnes utilisées pour la séparation chromatographique des éthoxy-1 diènes-1,3.....	104

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - G. FRAENKEL, R.E. CARTER, A. Mac LACHLAN et J.H. RICHARDS -
J. Am. Chem. Soc. 82, 5846, 1960 -
- 2 - A. SAIKA et C.P. SCHLICHTER
J. Chem. Phys. 22, 26, 1954 -
- 3 - J.A. POPLÉ
Proc. Roy. Soc. (London) A, 239, 541, 1957 -
- 4 - N.F. RAMSEY
Phys. Rev. 78, 599, 1950 -
- 5 - H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER
Tetrah. Letters 468, 1961 -
- 6 - J.C. SCHUG et J.C. DECK
J. Chem. Phys. 37, 2618, 1962 et J. Chem. Phys. 46, 2447, 1967 -
- 7 - F. TONNARD
Thèse RENNES, juin 1970 -
- 8 - A.D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER et W.G. SCHNEIDER
J. Chem. Phys. 32, 1227, 1960 et J. Chem. Phys. 34, 1064, 1961 -

- R.L. SCHMIDT, R.S. BUTLER et J.H. GOLDSTEIN
J. Phys. Chem. 73, 1117, 1969 -

- W.T. RAYNES, A.D. BUCKINGHAM et H.J. BERNSTEIN
J. Chem. Phys. 36, 3481, 1962 -

- P. DIEHL et R. FREEMAN
Mol. Phys. 4, 39, 1961 -
- 9 - T. SCHAEFER et W.G. SCHNEIDER
Can. J. Chem. 41, 966, 1963 -
- 10 - R. PARISER et PARR
J. Chem. Phys. 21, 466 et 767, 1953 -
- 11 - J.A. POPLÉ
Trans. Faraday Soc. 49, 1375, 1953 -
- 12 - J.A. POPLÉ, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL
J. Chem. Phys. 43, S 129 et S 136, 1965 -

.../...

- 13 - J.A. POPLE et G.A. SEGAL
J. Chem. Phys. 44, 3289, 1966 -
- 14 - H.H. JAFFE
Chem. Rev. 53, 191, 1953 -
- 15 - M. KARPLUS
J. Am. Chem. Soc. 85, 2870, 1963 - et J. Chem. Phys. 33, 1842, 1960 ;
50, 3133, 1969 -
- 16 - S. CASTELLANO et C. SUN
J. Am. Chem. Soc. 88, 4741, 1966 -
- 17 - R. R. FRASER
Can. J. Chem. 44, 2737, 1966 -
- 18 - A.D. COHEN et T. SCHAEFER
Mol. Phys. 10, 209, 1966 -
- 19 - W.B. SMITH et T. KMET
J. Phys. Chem. 70, 4084, 1966 -
- 20 - N. JONATHAN, S. GORDON et B.P. DAILEY
J. Chem. Phys. 36, 2443, 1962 -
- 21 - N.B. SMITH, W.H. WATSON et S. CHIRANJEEVI
J. Am. Chem. Soc. 89, 1438, 1967 -
- 22 - H. GUNTHER
Tetrahedron Letters 2967, 1967 -
- 23 - A. VEILLARD
J. Chem. Phys. 1056, 1962 -
- 24 - K.D. BARTLE, D.W. JONES et R.S. MATTHEWS
J. Mol. Structure 4, 445, 1970 -
- 25 - J.B. MERRY et J.H. GOLDSTEIN
J. Am. Chem. Soc. 88, 5560, 1966 -
- 26 - A. STREITWEISER
Molecular Orbital theory for organic chemist, J. Wiley and Sons, New York,
1961, p. 128 -
- 27 - S. CASTELLANO et R. KOSTELNIK
J. Am. Chem. Soc. 90, 141, 1968 -
- 28 - Y. YUKAWA et Y. TSUNO
Nippon Kagaku Zasshi 86, 873, 1965 -
- 29 - Y. SASAKI, M. SUZUKI
Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 17, 1104, 1969 -
- Y. SASAKI, S. OZAKI et M. SUZUKI
Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 16, 2137, 1968 -

- 30 - J.A. POPLÉ et M. GORDON
J. Am. Chem. Soc. 89, 4253, 1967 -
- 31 - M. BARFIELD
J. Chem. Phys. 48, 4463, 1968 -
- 32 - M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI
J. Am. Chem. Soc. 91, 4346, 1969 -
- 33 - J.A. POPLÉ et D.P. SANTRY
Mol. Phys. 8, 1, 1964 - 7, 269, 1964 -
- 34 - M. BARFIELD
J. Chem. Phys. 49, 2145, 1968 -
- 35 - N.F. RAMSEY
Phys. Rev. 91, 303, 1953 -
- 36 - R. HOFFMAN
J. Chem. Phys. 39, 1397, 1963 et 40, 2480, 1964 -
- 37 - M.L. MARTIN, J.P. DORIE et F. PERADEJORDI
J. Chim. Phys. 64, 1193, 1967 -
- 38 - S. CASTELLANO, C. SUN et R. KOSTELNIK
J. Chem. Phys. 46, 327, 1967 -
- 39 - N. BRUGEL
Z. Elektrochem. 66, 159, 1962 -
- 40 - W.B. SMITH et J.L. ROARK
J. Phys. Chem. 73, 1049, 1969 -
- 41 - M. FREYMAN, R. FREYMAN et D. LIBERMAN
Compt. Rend. 250, 2185, 1960 -
- 42 - T.K. WU
J. Phys. Chem. 71, 3089, 1967 -
- 43 - C.L. BELL, R.S. EGAN et L. BAUER
J. Heterocyclic Chem. 2, 420, 1965 -
- 44 - B.D.N. RAO et P. VENKATESWARLU
Proc. Indian Acad. Sci. Sec. A54, 305 - 1961 -
- 45 - V.J. KOWALEWSKI, D.G. de KOWALEWSKI
J. Chem. Phys. 36, 266, 1962 et 37, 2603, 1962 - Mol. Phys. 13, 547, 1967 -
- 46 - S. GRONOWITZ et R.A. HOFFMAN
Arkiv. Kemi 16, 459, 1961 -
- 47 - T.K. WU et B.P. DAILEY
J. Chem. Phys. 41, 3307, 1964 -
- 48 - J.T. GERIG et J.D. REINHEIMER
Org. Magn. Resonance 1, 239, 1969 -

- 49 - T. SCHAEFER, S.S. DANYLUK et C.L. BELL
Can.J. Chem. 47, 1507, 1969 -
- 50 - C.N. BANWELL et N. SHEPPARD
Mol. Phys. 3, 351, 1960 -
- 51 - T. SCHAEFER et M.H. HUTTON
Can. J. Chem. 45, 3153, 1967 -
- 52 - B. DISCHLER
Z. Naturforsch 20a, 888, 1965 -
- 53 - J.M. READ, R.W. CRECELY, R.S. BUTLER, J.E. LOEMKER et J.H. GOLDSTEIN
Tetrahedron Letters 1215, 1968 -
- 54 - S. CASTELLANO et R. KOSTELNIK
Tetrahedron Letters 5211, 1967 -
- 55 - T. SCHAEFER, G. KOTOWYCZ, H.M. HUTTON, J.W.S. LEE
Can. J. Chem. 46, 2531, 1968 -
- 56 - P.R. CAREY, R. DITCHFIELD
Mol. Phys. 15, 515, 1968 -
- 57 - T. YONEZAWA, I. MORISHIMA, K. FUKUTA, Y. OHMORI
J. Mol. Spectry 31, 341, 1969 -
- 58 - C. BARBIER, G. BERTHIER
Theoret., Chem. Acta 14, 71, 1969-
- 59 - W.H. de JEU, G.P. BENEDER
Theoret. Chem. Acta. 13, 349, 1969 -
- 60 - (a) H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 24-2, 460, 1956 ; (b) J. Mol. Spectry
1, 11, 1957 -
- 61 - R.C. FAHEY, G.C. GRAHAM et R.L. PICCIONI
J. Am. Chem. Soc. 88, 193, 1966 -
- 62 - J.M. READ et J.H. GOLDSTEIN
J. Mol. Spectry 23, 179, 1967 -
- 63 - R.J. CHUCK et E.W. RANDALL
J. Chem. Soc. B 261, 1967
- 64 - B.D. BATTS et E. SPINNER
Aust. J. Chem. 22, 2595 et 2611, 1969 -
- 65 - V.M.S. GIL et A.J.L. PINTO
Mol. Phys. 19, 573, 1970 -
- 66 - W.A. THOMAS et G.E. GRIFFIN
Org. Magn. Res. 2, 503, 1970 -
- 67 - G.A. OLAH et M. CALIN
J. Am. Chem. Soc. 89, 4736, 1967 -

- 68 - R. WAGNER et von PHILIPSBORN
Helv. Chim. Acta 53, 299, 1970 -
- 69 - M.H. PALMER et B. SEMPLE
Chem. Ind. 1766, 1965 -
- 70 - A.R. KATRITZKY et R.E. REAVILL
J. Chem. Soc. 753, 1963 et 3825, 1965 -
- 71 - R.H. COX et A.A. BOTHNER-BY
J. Phys. Chem. 72, 1642, 1968 et 73, 2465, 1969 -
- 72 - J.P. DORIE, M.L. MARTIN, S. BARNIER, M. BLAIN et S. ODIOT
Org. Magn. Res. 3, 661, 1971 -
- 73 - E.O. BISHOP et J.I. MUSER
Mol. Phys. 6, 621, 1963 -
- 74 - R.T. HOBGOOD et J.H. GOLDSTEIN
J. Molec. Spectr. 12, 76, 1964 -
- 75 - A.A. BOTHNER-BY et R.K. HARRIS
J. Amer. Chem. Soc. 87, 3445 et 3451, 1965 -
- 76 - R.A. BEAUDET
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1390, 1965 -
- 77 - D.F. KOSTER et A. DANTI
J. Phys. Chem. 69, 486, 1965 -
- 78 - K.L. SERVIS et J.D. ROBERTS
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1339, 1965 -
- 79 - P. BLADON, D.W.A. SHARP et J.M. WINFIELD
Spectrochim. Acta 22, 343, 1966 -
- 80 - J.A. ELVIDGE et P.D. RALPH
J. Chem. Soc. C 387, 1966 et J. Chem. Soc. B 243, 1966 -
- 81 - A.V. CUNLIFFE et R.K. HARRIS
Mol. Phys. 13, 269, 1967 -
- 82 - J.H. HALL et E. PATTERSON
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5856, 1967 -
- 83 - T.N. HUCKERBY, E.F. MOONEY et R. STEPHENS
Tetrahedron 23, 709, 1967 -
- 84 - G.J. MARTIN, J.P. GOUESNARD et M.L. MARTIN
C.R. Acad. Sci. C 264, 794, 1967 -
- 85 - D. WENDISCH et P. KURTZ
Zeit. Naturforsch 22b, 599, 1967 -
- 86 - A.A. BOTHNER-BY et D. JUNG
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2342, 1968 -

- 87 - A.A. BOTHNER-BY et D.F. KOSTER
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2351, 1968 -
- 88 - C.G. CARDENAS
Tetrahedron Letters 4013, 1969 -
- 89 - S.L. MANATT et M.T. BOWERS
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4381, 1969 -
- 90 - G.J. MARTIN, G. LAVIELLE, J.P. DORIE, G. STURTZ et M.L. MARTIN
C.R. Acad. Sci. C, 268, 1004, 1969 -
- 91 - P. ALBRIKTSSEN, A.V. CUNLIFFE et R.K. HARRIS
J. Magn. Res. 2, 150, 1970 -
- 92 - M.G. BARLOW et K.W. CHEUNG
J. Chem. Soc. B, 525, 1970 -
- 93 - Y. LERAUX et E. VAUTHIER
C.R. Acad. Sci. 271, 1333, 1970 -
- 94 - E. DIEZ et M. RICO
J. Molec. Spectr. 37, 131, 1971 -
- 95 - M. BACON et G.E. MACIEL
Mol. Phys. 21, 257, 1971 -
- 96 - H. DODZIUK
J. Molec. Structure 12, 161 et 14, 343, 1972 -
- 97 - O. KAJIMOTO et T. FUENO
Tetrahedron Letters 3329, 1972 -
- 98 - G.J. MARTIN et M.L. MARTIN
Progress in N.M.R. spectroscopy - vol. 3 part. 3 - Ed. J.W. Emsley,
J. Feeney et L.H. Sutcliffe - Pergamon Press 1972 -
- 99 - J.P. DORIE, M.L. MARTIN, S. ODIOT, F. TONNARD
Org. Magn. Res. à paraître -
- 100 - J.P. GOUESNARD et G.J. MARTIN
Bull. Soc. Chim. Fr. 226, 1971 -
- 101 - V. BERTIN, S. ODIOT, J.P. DORIE et M.L. MARTIN
C.R. Acad. Sci. C 268, 1549, 1969 et J.Molec. Structure 8, 127, 1971 -
- 102 - V.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS W. SIMON et S. STERNHELL
Tetrahedron 25, 2023, 1969 -
- 103 - E.M. POPOV, M.S. ANDREEY et G.I. KAGAN
Opt. Spectry 12, 17, 1962 -
- 104 - P. CAHILL, P. GOLD et N.L. OWEN
J. Chem. Phys. 48, 1620, 1968 -

- 105 - E.M. POPOV et G.I. KAGAN
Opt. Spectry 12, 102, 1962 -
- 106 - N.L. OWEN et N. SHEPPARD
Trans. Far. Soc. 60, 634, 1964 et Spectrochim. Acta 22, 1101, 1966 -
- 107 - G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure, tome 2, Van Nostrand,
Princeton, N.J.
- 108 - S.I. MIZUSHIMA
Structure of molecular and internal rotation Academic Press 1954 -
- 109 - G.S. CHIGLIEN
Thèse de Doctorat de 3ème cycle - PARIS 1971 -
- 110 - H.H. CLAASSEN, H. SELIG et S. SHAMIR
Applied Spectry 8, 23, 1969 -
- 111 - J.P. LOWE
J. Chem. Phys. 45, 3059, 1966 -
- 112 - C.F. ATEN, L. HEDBERG et K. HEDBERG
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2463, 1968 -
- 113 - L.E. SUTTON
Tables of interatomic distances. The Chemical Society - London 1958 -
- 114 - V. BERTIN
Thèse de Doctorat de 3ème cycle - PARIS 1970 -
- 115 - G.J. MARTIN, M.C. JOUET, J.P. DORIE, J.P. GOUESNARD, S. ODIOT et M.L. MARTIN
Bull. Soc. Chim. France, 2508, 1969 -
- 116 - O. ACKMATOWICZ, J. JURCZAK et A. ZAMOJSKI
Roczniki Chem. 42, 255, 1968 -
- 117 - K. BOWDEN, E.A. BRAUDE et E.R.H. JONES
J. Chem. Soc. 948, 1946 -
- 118 - W.F. FORBES, R. SHILTON et A. BALASUBRAMANIAN
J. Org. Chem. 29, 3527, 1964 -
- 119 - L.C. JONES et L.W. TAYLOR
Anal. Chem. 27, 228, 1955 -
- 120 - L.E. JACOBS et J.R. PLATT
J. Chem. Phys. 16, 1137, 1948 -
- 121 - T. NISHIDA, A. ARAI et I. ICHIKIZAKI
Bull. Chem. Soc. Japan 35, 572, 1962 -
- 122 - I.N. NAZAROV et M.V. MAVROV
Izv. Akad. Nauk. SSSR, otd Khim. Nauk. 472, 1959 -

- 123 - P.L. NICHOLS, S.F. HERB et R.W. RIEMENSCHNEIDER
J. Amer. Chem. Soc. 73, 247, 1951 -
- P. NAYLER et M.C. WHITING
J. Chem. Soc. 4006, 1954 -
- L. CROMBIE, S.H. HARPER et R.J.D. SMITH
J. Chem. Soc. 2754, 1957 -
- J.L.H. ALLAN, E.R.H. JONES et M.C. WHITING
J. Chem. Soc. 1862, 1955 -
- 124 - A. SANDOVAL et L. ZECHMEISTER
J. Amer. Chem. Soc. 69, 553, 1947 -
- 125 - R.B. WOODWARD
J. Amer. Chem. Soc. 64, 72, 1942 -
- E.P. CARR, L.W. PICKETT et H. STÜCKLEN
Rev. Mod. Phys. 14, 260, 1942 -
- 126 - J. DEL BENE et H.H. JAFFE
J. Chem. Phys. 48, 1807, 1968 ; 48, 4050, 1968 et 49, 1221, 1968 -
- 127 - R.S. BERRY
J. Chem. Phys. 38, 1934, 1963 -
- 128 - N.L. ALLINGER et J.C. TAI
J. Am. Chem. Soc. 87, 2081, 1965 -
- N.L. ALLINGER et M.A. MILLER
J. Am. Chem. Soc. 86, 2811, 1964 -
- 129 - J.W. MOSKOWITZ et M.C. HARRISON
J. Chem. Phys. 42, 1726, 1965 -
- 130 - T.H. DUNNING et V. MacKOY
J. Chem. Phys. 45, 2526, 1966 -
- 131 - P.A. CLARK et J.L. RAGLE
J. Chem. Phys. 46, 4235, 1967 -
- 132 - J. MEINWALD
J. Chem. Phys. 48, 5047, 1968 -
- 133 - U. KALDOR et I. SHAVITT
J. Chem. Phys. 48, 191, 1968 -
- 134 - C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN
Theoret. Chim. Acta 13, 265, 1969 -
- 135 - A.J. MERER et S. MULLIKEN
Chem. Rev. 69, 639, 1969 -

.../...

- 136 - C. SANDORFY
Communication personnelle -
- 137 - C.N.R. RAO
Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Butterworths. London 61 -
- 138 - H.H. JAFFE et M. ORCHIN
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, London,
New York 1964 -
- 139 - P.A. CLARK
J. Chem. Phys. 48, 4795, 1968 -
- 140 - V. BERTIN, S. ODIOT, J.P. DORIE et M.L. MARTIN
Compt. Rend. 268 C, 1549, 1969 -
- 141 - V. SCHOMAKER et L. PAULING
J. Amer. Chem. Soc. 61, 1769, 1939 -
- W. HAUGEN et M. TRÆTTEBERG
Acta Chem. Scand. 20, 1726, 1966 -
- 142 - R.M. LEQUAN et M.P. SIMONNIN
Compt. Rend. 265C, 125, 1967 -
- 143 - R.M. LEQUAN et M.P. SIMONNIN
Compt. Rend. 266 C, 825, 1968 -
- 144 - J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE
Spectrochim. Acta 24, 1135, 1968 -
- 145 - R.M. LEQUAN et M.P. SIMONNIN
Bull. Soc. Chim. France 4418, 1970 -
- 146 - L. LUNAZZI,
TAMUNN 153, 2, 1971 -
- 147 - R.W. CRECELY, K.W. Mc CRACKEN et J.H. GOLDSTEIN
Tetrahedron 25, 877, 1969 -
- 148 - L.M. JACKMAN et S. STERNHELL
"Applications of N.M.R. spectroscopy in organic Chemistry" - Pergamon Press
Oxford 1968 part. 4 -
- 149 - S. STERNHELL
Quarterly Reviews 23, 236, 1969 -
- 150 - M. ANTEUNIS
Bull. Soc. Chim. Belges 75, 413, 1966 -
- 151 - D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT et J. VERRIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 2392, 1968 -
- 152 - T. LEDAAL
Tetrahedron Letters 1683, 1968 -

- 153 - F. TONNARD, S. ODIOT et M.L. MARTIN
Can. J. Chem. 48, 3154, 1970 -
- 154 - H.M. Mac CONNELL
J. Chem. Phys. 27, 226, 1957
- J.A. POPLÉ
J. Chem. Phys. 37, 53, 1962 -
- 155 - A.D. BUCKINGHAM
Can. J. Chem. 38, 300, 1960 -
- 156 - R.J. ABRAHAM et W.A. THOMAS
Chem. Commun. 18, 431, 1965 -
- 157 - H. NORMANT et G.J. MARTIN
Bull. Soc. Chim. Fr. 1646, 1963 -
- 158 - B.M. MICHAÏLOV et L.S. POVAROV
Zh. Obshch. Khim. 29, 2079, 1959 -
- 159 - J.P. GOUESNARD
Thèse NANTES 1970 -
- 160 - F. FARINA, M. LORA-TAMAYO et M.V. MARTIN,
B. Quimica 60, 715, 1964 -
- 161 - G.J. MARTIN et H. NORMANT
Bull. Soc. Chim. Fr. 429, 1957 -
- 162 - F. PERADEJORDI
Cah. Phys. 17, 393, 1963 -
